ANNO LIV. GENNAIO 1924 Fasc. I

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazoni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Alessandri L. — Reazioni dei nitrosoderivati su composti non saturi. Sintesi di α-chetodinitroni. (14 I 924).

Bigiavi D. e De Benedetti B. — Ossidazioni del benzolazoidrochinone. (9-I-924).

Bruni G. e Levi T. G. — Alcune reazioni di sintesi del benzotiazolo e di suoi derivati (12-I 924).

Bruni G. e Levi T. G. — Reazioni di alcune guanidine sostituite con lo zolfo. (12-I 924).

Bruni G. e Levi T. G. — Un metodo di preparazione dei ditioacidi. (12-I 924).

Cusmano G. e Cattini E. — Ossidazioni catalitiche in presenza di nero di platino. - II. - Ossidazione della buccocanfora. (10 I 924).

Garino M. e D'Ambrosio A. — Dicloropinano e derivati. (6 I-924).

Garino M. e Raffaghello M. — Azione dell'ossicloruro di fosforo sugli idrati metallici. (6 I-924).

Levi T. G. — Sull'acido ditioformico. (12-I-924).

Oddo B. e Crippa G. B — Sul discatolo. X nel gruppo dell'indolo. (4-I-924).

Pellizzari G. — Azione degli alogenuri di cianogeno sulla fenilidrazina, IX. - O.fenilentioammelina. (14-I-24).

Porlezza C. e Gatti U. — Azione dell'idruro di calcio su alcuni composti organici. (13-I-924).

Vecchiotti L. — Azione dell'acetato mercurico sulla m-toluidina e sulla p.cloranilina. (15-I-24).

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

VOLUME LIV

ROMA
VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154
1924

GIACOMO CIAMICIAN

Commemorazione tenata il 3 giugno 1923 per l'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata nell'anfiteatro dell'Istituto Chimico di Roma dal Prof. GIUSEPPE PLANCHER della R. Università di Bologna.

Illustre Presidente, Signori, Signore,

Quando gli illustri colleghi della presidenza della nostra Associazione hanno deliberato di affidarmi l'incarico di commemorare solennemente Giacomo Ciamician, l'insigne scienziato che, con cosi largo consenso e meritato plauso, ha retto le sorti del nostro Sodalizio, non hanno certo pensato di trovare in me chi avesse, più degli altri, le qualità e la competenza per far ciò degnamente, ma hanno sperato che la grande devozione e l'intenso amore che gli ho portato mi potessero sorreggere nell'arduo compito. Senza farmi altre illusioni per l'immeritato onore, li ringrazio di tutto cuore della fiducia che hanno avuto in me. Nessuna considerazione di pur doverosa modestia poteva esimermi dal prestarmi a questa solenne rievocazione, giacchè sarebbe stata una mancanza verso la memoria del grande maestro. Fui certo che la grandezza del suo nome avrebbe coperto le mie manchevolezze; e, che il dire di Lui, narrare come visse, rievocare la sua grande opera avrebbe rese degne della vostra attenzione anche le mie disadorne parole.

Debbo poi ringraziare pubblicamente la nostra presidenza, perchè mi ha dato modo di compiere il più grato dei doveri, quello cioè di far fede, col tesserne l'elogio, della grande gratitudine che io debbo a Colui che, come mi fu maestro nella scienza e nella vita, cosi ebbe la bontà di dimostrarmi la più schietta ed affettuosa amicizia.

In una breve visita che gli feci nel gennaio 1913, trovai che da alcuni giorni non si recava al laboratorio: ed era stato costretto a tenere il letto. Soffriva di una non grave bronchite; ma Egli ne era impensierito, e mi

fece notare con insistenza che si trattava di una recidiva del male, conseguenza delle fatiche e degli strapazzi che, l'anno precedente, già stanco ed esaurito per i lavori accademici e per le ricerche laboriose, aveva affrontati prendendo parte al congresso di chimica tenuto a Nuova York. Appena tornato di là Egli aveva avuto un attacco di bronchite, al quale non aveva dato importanza, ora il male si era rinnovato. Dava alla cosa maggior peso perchè aveva ricevuto, in quei giorni stessi, una lettera da Emilio Fischer, in cui l'illustre chimico si doleva perchè molti suoi conoscenti che avevano partecipato a quel congresso si erano ammalati allo stesso modo e ne risentivano ancora le conseguenze.

Gli eventi ulteriori, a parere dei competenti, hanno dimostrato che di là ebbe inizio il male lento e sottile, ma inesorabile, che ce lo ha rapito. Di tratto in tratto aveva delle ricadute, ma il suo forte spirito prevaleva, ed Egli seguitava nella sua meravigliosa operosità, sicchè nessuno ne ebbe sentore. Solo gli intimi qualche volta trovavano che la sua fibra si era affievolita e lamentavano che troppo spesso fosse soggetto a delle indisposizioni non ben definite e attribuivano tutto questo ad una leggera forma di diabete.

Scoppiata la guerra, in mezzo ai naturali tormenti ed alle ansie, alle perdite di parenti ed amici dilettissimi e di gran parte dei suoi averi, dovette raddoppiare la sua attività; senza venir meno agli obblighi dell'insegnamento e senza interrompere i suoi studi, si occupò intensamente dei problemi chimici della guerra; e, volendo dare esempio di sobrietà si assoggettò a tutte le privazioni, restando sempre rigorosamente ossequente alle prescrizioni restrittive del tempo. Avrebbe avuto bisogno di riposarsi e di nutrirsi bene, invece appena finite le lezioni correva alla Capitale sia per le adunanze del Senato, sia per quelle dei molti comitati di difesa e di resistenza a cui apparteneva, alternando l'incomodo soggiorno negli alberghi, ed i lunghi e frequenti viaggi, con un lavoro continuo e snervante.

Finita la guerra, e raggiunta la vittoria che gli diede la gioia di tornare cittadino italiano nella sua Trieste per sempre congiunta alla grande Patria Italiana, il suo fisico era indebolito anzi minato.

Nella primavera del 1921 il suo male si aggravò; e fu assalito da una leggerissima febbre dalla quale più non potè liberarsi. Non valsero nè l'estate nè le cure termali, nè l'aria balsamica dei bei monti Lessini, nè le cure più sapienti ed affettuose dei medici a rimetterlo in salute. Nel settembre tornò a Bologna per prepararvi il discorso che doveva pronunciare, quindi partì per Trieste in attesa del Congresso della Società per il Progresso delle Scienze.

Ivi affettuosamente ospitato e curato dai parenti triestini e sopratutto dalla cugina Maria Zanetti, madre eroica e donna elettissima, parve riacquistare la sua salute. Il giorno in cui pronunciò il discorso sembrava risanato, ma presto dovette tornarsene a Bologna dove si andò sempre più aggravando. Dovette tornare a letto ed uscì più poche volte.

Egli che si era interessato del *principio di relatività*, fin dai primi momenti in cui fu questo postulato, volle sentirne l'esposizione dall'Einstein stesso ed assistette ad una delle conferenze che questi tenne in quei giorni a Bologna. Uscì per far lezione e volle personalmente cominciare i due corsi di chimica generale e di chimica organica; sofferente, ma con foga giovanile pronunciò due magnifiche lezioni svolgendo nella prima le più recenti teorie sulla costituzione della materia, nella seconda le idee più recenti sulla chimica organica; volle anche prendere parte ad una seduta dell'Accademia delle Scienze. Tutto il tempo, stando in casa, lo dedicava col Dr. Galizzi suo assistente, a preparare la memoria che doveva riassumere i risultati del suo lavoro di quell'anno, e che fu l'ultimo.

Grande dolore sarebbe stato per lui non poter presentare i suoi omaggi alla Regina Madre, che in quei giorni era venuta a Bologna per l'inaugurazione della « Casa di Carducci ». Da diversi anni egli era assiduo alla casa della Augusta Donna, che grandemente ne apprezzava il sapere, l'originalità del conversare e la rara modestia, giustamente Egli ne era un devoto ammiratore, epperò richiese, e con vera felicità, accettò il permesso dei medici di visitare, in Bologna, Margherita di Savoia.

Poco tempo passò che facendo violenza a noi stessi ci dovemmo convincere che il male del Maestro era senza rimedio; qualcuno dei medici curanti pietosamente aveva alimentato in Lui la speranza che un clima più dolce potesse ridargli la salute; ma egli ne disperava e più non si lasciava confortare dagli amici e dai colleghi che sempre gli erano attorno per compagnia. Deplorava che al vecchio male si fosse aggiunta una forma molto estesa e straziante di eczema che lo faceva dolorare continuamente e ne deturpava la gentile e composta figura.

Poco dopo le feste di Natale, che avevano richiamato al suo capezzale la presenza del cognato Prof. Raffaele Nasini e quella tanto desiderata dell'amatissimo nipote Dr. Antonio, appena allora laureatosi in Chimica; nulla facendo prevedere una catastrofe imminente, il nipote ebbe licenza di tornare per pochi giorni a Pisa a fine di provvedere ai casi suoi. Io pure mi ero allontanato, ma appena giunto a Parma ricevetti un telegramma che mi richiamava a Bologna.

Povero grande e buon maestro! Ricorderò sempre con raccapriccio lo smarrimento che mi prese ed il tremendo colpo che ricevetti nel rivederlo. Come era cambiato in due giorni! Egli udiva ancora, ma non ci vedeva più.

A nessun patto vorrei rivivere quei momenti! Il nipote tanto invocato non arrivò in tempo per essere riconosciuto. Intorno al Maestro erano quasi tutti gli allievi, accorsi al nostro richiamo, e gli amici ed estimatori che aveva numerosi in città. Ognuno avrebbe desiderato di poter calmare la propria angoscia cogliendo su quel viso o da quelle labbra qualche atteggiamento o qualche flebile voce. Ma il labbro era muto e nessuna espressione irraggiava più da quegli occhi che ci avevano tante volte so-

spinti verso la difficile meta del dovere, e dai quali eravamo usi attendere l'incoraggiamento, o, quale premio agognato, un sorriso di compiacimento e di approvazione.

Due giorni durò quella dolorosa agonia ed il nostro tormento. Sull'imbrunire del 2 gennaio 1922 venne la liberazione e lentamente senza un sussulto senza una scossa cessò quella grande vita.

Giacomo Ciamician non era più.

La sua salma, vegliata dagli allievi e dagli studenti, il giorno seguente, fu trasportata nell'aula di Chimica Generale, dove per un trentennio egli aveva colla alta e suadente parola esercitato tanto fascino sulla gioventù studiosa e sui suoi allievi, in special modo.

Quei giovani animosi che avevano conosciuto in tutti i particolari la grandezza del Maestro si strinsero intorno alla sua salma, goliardicamente assunsero la direzione dei funebri, malgrado ogni altra differente predisposizione delle autorità sollevarono la salma sulle loro robuste spalle e lo portarono così, fino all'estrema dimora.

Così volle onorarsi quella balda gioventù!

Le onoranze che gli furono rese sono indimenticabili. Ho presente ancora alla mente lo spettacolo di popolo silenzioso e costernato delle vie di Bologna; i lenti rintocchi della campana del comune, le note ipnotizzanti della marcia funebre di Beethoven, l'unica musica, egli aveva dichiarato, che doveva sentirsi nel suo funerale.

In quel giorno il popolo di Bologna era tutto sulla via ed ha mostrato, senza distinzione di classe, in quale pregio tenesse il suo concittadino di elezione. Quei funebri furono veramente quelli di un grande lettore del classico studio Bolognese.

Coll'animo straziato noi lo consegnammo alla fredda terra che lo ricopre, ma è sincera la nostra persuasione che Egli, per nostra benedizione, sia ancora fra noi. Viviamo con questa fede e colla speranza di non essere immeritevoli di lui.

La sua memoria incancellabile durerà finchè si veneri il sapere, la rettitudine, la fede incondizionata nel lavoro fecondo.

* * *

Giacomo Ciamician era nato a Trieste il 25 agosto 1857 da una famiglia facoltosa di commercianti, originaria d'Armenia, ma da lungo tempo residente in quella città. Ancora fanciullo, ebbe la disgrazia di perdere il padre e rimase affidato alle cure della madre e degli zii materni Ghezzo, dei quali egli fu poi sempre oggetto d'orgoglio e di tenerezza. Si devono certamente alla consuetudine che ebbe con lo zio Antonio, che lo voleva sempre seco, anche nei suoi viaggi, l'amore che Egli ebbe per i grandi spettacoli della natura e la passione per la vita alpina che conservò fino agli ultimi giorni della sua vita, ma altresì quelle abitudini di ordine-

di laboriosa sagacia e di signorilità che furono la caratteristica della sua persona.

Nella nativa Trieste compì gli studi secondari, e nella Scuola Reale' che era dotata di ottimi insegnanti, tra i quali trovavasi il professore di chimica Augusto Vierthaler, cominciò ben presto a foggiarsi la sua mente, orientandosi subito verso le scienze sperimentali, e verso la chimica in ispecie.

Compì gli studii Universitari a Vienna; nella vecchia metropoli dell'Impero, che non aveva ancora ceduto completamente il primato alla sua rivale del Nord; che seguitava a primeggiare nelle arti e specialmente nella musica, che aveva una celebre Università, un grande Politecnico con ottimi insegnanti e buoni laboratorii ai quali accorrevano gli studenti di tutto l'oriente europeo. Nella città gaja e sontuosa ed insieme attiva di scambi e di commercio, il giovane triestino formò il suo gusto artistico e vi ritrasse i germi della sua futura attività scientifica. Egli ha scritto in un libretto di autografi raccolti e pubblicati nel 1905 dalle signore di Vienna:

1874-1880. — *Den richtigen Sinn für Wissenschaft und Kunst verdanke ich meiner Studentenzeit.*

Nei primi anni la sua vocazione non era completamente decisa: Egli anelava a diventare non soltanto versato, ma profondo in ogni disciplina; le ordinarie esercitazioni gli davano motivo per nuove indagini, la sua sete insaziabile di conoscere lo spingeva sempre a guardare oltre la rigida disciplina della scienza dogmatizzata nei corsi scolastici, ed ancora prima della laurea aveva già pubblicate parecchie memorie in campi diversi della chimica e con grande indipendenza.

Oltre alle memorie pubblicate fece più di una dozzina di comunicazioni sui più vari argomenti. all'associazione naturalistica del Politecnico di Vienna, comparse poi sul bollettino relativo, alcune delle quali non ebbero ulteriore sviluppo, ed altre figurarono solo nei verbali delle sedute.

Si occupò delle fiamme cantanti, di un metodo per la determinazione della densità di vapore e di spettroscopia, frutto delle esperienze eseguite nel laboratorio di fisica del politecnico diretto dal Pierre. Nel laboratorio di Zoologia dell'Università diretto dal Claus, e, nelle ferie estive, presso la stazione zoologica di S. Andrea di Trieste, compì ricerche di biologia che vanno dalla natura dei sogni, ai fenomeni sessuali negli idroidi, ed allo studio di celenterati, una specie dei quali egli aveva scoperto. Certamente i lavori più importanti di quell'epoca sono, come vedremo, quelli di spettroscopia.

Questo studio così vario e pur così metodico di quesiti tutti importanti spiega facilmente il vario sapere e la natura della produzione scientifica susseguente del Ciamician. Egli era pronto a discutere di qualunque argomento scientifico; dai fenomeni cellulari al moto interatomico, dalla

fecondazione dell'ovo, alle più astruse dimostrazioni della struttura dei corpi organici. Nessuna scienza naturale gli era estranea, e ben si comprende, come a differenza di altri grandi chimici organici, abbia infine trovato necessario applicare la sua scienza a scoprire la genesi dei corpi vegetali nella vivente natura. Solo la scelta di un campo così meritevole di studi come quello della serie del pirrolo potè trattenerlo a lungo nella chimica pura.

La chimica divenne in breve la sua occupazione prediletta. Suoi primi maestri nell'analisi furono Hlasiwetz. Weselsky e Benedikt. Nella chimica organica il Barth ed il Weidel, due scienziati che tenevano la cattedra con lustro e con dignità, ma, sopratutto, con grande amore per i giovani e per la scienza e con grande assiduità. Era presso a poco il tempo in cui si trovavano a Vienna altri chimici, saliti in meritata fama in diversi campi ed i cui nomi sono ora celebrati come lo Skraup, lo Herzig, lo Zeisel, Guido Goldschmiedt. Auer von Welsbach, Haitinger, Eder, Bernheimer e altri ancora.

In questa bella schiera egli subito riuscì a distinguersi. Uno dei suoi primi lavori fu lo studio sulla distillazione secca di alcune resine e gommo-resine naturali con polvere di zinco in corrente d'idrogeno, metodo che allora era di moda per avere dei punti di orientamento sulla costituzione dei corpi naturali. Il metodo, come si vide in seguito, non poteva dar risultati di assoluta certezza ed il quesito della costituzione di questi corpi non fu allora. come non lo è neanche ora, decisamente risoluto, ma il giovane chimico vi dimostrò grandissima abilità nel separare i diversi prodotti della decomposizione pirogenica di quelle sostanze. che erano per la maggior parte idrocarburi o fenoli, anche ora difficili a separare ed a caratterizzare. Vi si vede già in embrione quella rara e magnifica attitudine tecnica. che gli servì più tardi a separare ed a definire i prodotti delle reazioni della luce, anche in quantità da microanalisi. Questi studi non ebbero seguito; la sua attenzione fu attratta dai prodotti della distillazione secca della gelatina e di qui passò poi allo studio completo di quel fetidissimo olio che si produce nella distillazione secca quando si voglia fare il carbone di ossa: il cosidetto *olio animale di Dippel*.

Questo lavoro fu cominciato col Weidel; e siccome allora era il tempo in cui si dedicava con frutti veramente cospicui da Hofman. Ladenburg ed altri valenti molto tempo e molte cure allo studio degli alcaloidi e delle sostanze basiche del catrame, mi consta che Weidel si dividesse il campo col Ciamician, in modo che a Lui restasse lo studio delle basi ed al Ciamician quello delle sostanze neutre. Il calcolo era sbagliato perchè le diverse basi piridiche dell'olio animale non presentavano, prese tutte insieme, l'interesse che il pirrolo, in breve tempo. acquistò nelle mani del Ciamician.

Intanto era venuto per lui il giorno della laurea; l'ebbe nel 1880 dalla università di Giessen. l'unica. di lingua tedesca. che concedesse la laurea

a coloro che non avevano seguito gli studi classici. Alla fine di questo stesso anno passò all'Università di Roma come assistente del Cannizzaro.

A Vienna il giovane Ciamician si era acquistata la stima dei maestri, già godeva dell'ammirazione di molti e l'affetto di tutti i suoi compagni, come lo dimostrano le lettere di quel tempo e le buone relazioni che sempre mantenne con loro [1]. Nella duplice monarchia Danubiana egli avrebbe trovato, forse più che altrove, ottime occasioni per far valere il suo talento e la sua operosità, ma vi erano ragioni più forti che lo spingevano verso Roma. Anzitutto egli nutriva sentimenti schiettamente italiani. Di liberi sensi e di fede repubblicana, al modo classico di quei giorni, si sentiva a disagio sotto le leggi austriache e colle usanze di governo restrittive della libertà personale; mai dimentico della italianità della sua terra nativa e dell'oppressione che vi esercitavano gli austriaci, come altri giovani Triestini volle entrare nella vita della grande patria Italiana.

Il nome grande di Cannizzaro che da dieci anni aveva trasportato il magistero del suo insegnamento in Roma e ne aveva fatta la meta dei desiderii di molti chimici anche stranieri, sarebbe stata ragione sufficiente perchè Egli vi veniase, ma le ragioni sopradette furono le decisive.

Venne in Italia e fu gran ventura per Lui e per noi.

Presso Cannizzaro trovò brillanti colleghi; come Mauro già espertissimo nell'analisi, buon chimico inorganico, troppo presto scomparso dalla scena chimica italiana, e segnatamente due giovani toscani che ebbero grande influenza nella sua vita. Augusto Piccini giovane schietto e gentile, scrittore facile ed elegante, valente chimico inorganico: quel profondo conoscitore della regola di Mendelejef che voi tutti conosceste, il quale gli dedicò fino dai primi tempi una salda tenerissima amicizia come egli stesso ebbe a definirla, e, anche separato da Lui, per successivi eventi, si mantenne sempre col Nostro in una intima comunione di affetti e di pensiero, alimentata da una frequente corrispondenza, perchè l'uno all'altro ricorreva per consultazioni in ogni caso importante. Raffaello Nasini, che, per primo si era dedicato alla chimica fisica in Italia, giovane brillante e pieno di signorilità, che divenne maestro illustre di molti dei presenti e che in seguito fu sposo a Carolina, sorella adorata e non mai abbastanza compianta di Giacomo Ciamician.

Presto sopraggiunse il Dennstedt che subito si pose a collaborare col Ciamician nei lavori sul pirrolo; e nel 1881 vi arrivò il Dr. Paolo Silber di Stettino. Venuto a Roma per cura e per diletto, desiderò di entrare da Cannizzaro ed ebbe occasione di conoscervi, meglio degli altri, il Ciamician, forse a cagione della lingua. Con una memoria sui derivati del carbazolo, cominciò quella cosi fruttuosa collaborazione che congiunse

[1] Herzig scrisse: Noi abbiamo avuto di Lui l'impressione di una persona ideale, straordinariamente versata in tutte le scienze, la cui memoria conserveremo fino alla fine della nostra vita.

per sempre i loro due nomi nella storia della Chimica, che non ebbe altro incentivo all'infuori del piacere di scoprire il vero, durò e senza interruzione fino alla dichiarazione della guerra europea; nacque così una amicizia sincera e fidata che, resistendo anche agli eventi guerreschi, fu spezzata solo dalla morte. Rarissimo esempio di così perfetta comunità di intenti e di disinteresse scientifico.

Intanto lo studio del pirrolo dava ogni giorno più interessanti risultati. L'idea dominante delle ricerche del Ciamician fu una intuizione quasi direi grossolana — Egli disse d'averla avuta in sogno —, cioè quella della stretta somiglianza delle reazioni del pirrolo con quelle del fenolo; che si mostrò più tardi fruttuosa anche per altri ricercatori. La formazione dell'acido carbopirrolico, con una sintesi simile a quella detta di Kolbe e coll'altra detta di Sennhofer e Brunner per il fenolo, fu tra i primi frutti. Indirettamente, a questo concetto si deve anche la trasformazione del pirrolo in piridina a mezzo del cloroformio, reazione che fu tra i primi esempi ben sicuri di allargamento del nucleo e che fu detta sorprendente (überraschende) da autori tedeschi.

Per questi lavori dovette vincere difficoltà seriissime, che avrebbero spezzata la volontà di qualunque altro; prima fra tutte la sensibilità del pirrolo a tutti i reagenti, e i rendimenti assai bassi che dà in ogni reazione. Aggiungasi a questo la difficoltà di procurarsi la materia prima delle ricerche: l'olio animale. Sembra che qualcuno di Vienna, pentito dei patti precedenti, ne avesse reso difficile il rifornimento, che ad un certo momento cessò e non riprese che più tardi per interessamento del Margulies di Trieste, presso una fabbrica di nero dalle ossa. Frattanto il Ciamician ed i suoi collaboratori dovettero improvvisare una distilleria d'olio animale di Dippel, nel cortile di questo stesso laboratorio in cui vi parlo. Ricordo anch'io di avervi visto, dopo molti anni, le pareti annerite, nel modo caratteristico, da questa operazione.

Le ricerche di quei giorni proseguite senza posa e senza sonno davano i migliori frutti. Con Dennstedt ed altri scopriva la pirrolina e con Silber il jodolo o tetrajodopirrolo, corpo che, malgrado i concorrenti, tiene ancora il campo tra i preparati farmaceutici sostituto del jodoformio.

Trovò i passaggi dai derivati del pirrolo ai derivati dell'immide maleica: l'apertura del nucleo dei pirrolo a mezzo dell'idrossilamina, e scoperse la pirrolina e la pirrolidina il più semplice degli alcaloidi, ed un idrocarburo, il butadiene o pirrolilene che ai nostri giorni è diventato ancora più importante per le relazioni che ha col caucciù.

Intanto veniva preparando numerosi derivati del pirrolo di tutti i generi e li descriveva così nettamente, che tutto il campo del pirrolo veniva segnato come da punti fermi, talchè lo studio ne venne enormemente facilitato; anche recentemente lo studio di una feconda reazione, applicata con molto lusso di varianti. ai pirroli, spesso non ha avuto bisogno per solito che di determinazioni di punti di fusione, per individuarne i prodotti.

Studiando l'azione del calore sul pirrolo acetilato all'immino, mostrò che il gruppo acetilico passa nettamente al carbonio: reazione importantisssima, che in seguito applicata ad altri derivati del pirrolo fu coronata dalla sintesi della nicotina operata dal Pictet utilizzando questa trasposizione.

Frutti così copiosi e così rapidamente ottenuti mettevano in prima linea il Ciamician, cosicchè riuscì primo per concorso alla cattedra di Chimica Generale di Catania, ma non l'accettò. Nel 1887 vinse, per concorso, la cattedra di chimica generale di Padova e poco dopo il premio Reale dell'Accademia dei Lincei.

A Padova stette poco tempo, lavorando oltrechè sul pirrolo anche sull'indolo; e vi cominciò i lavori sull'azione del joduro di metile sul pirrolo. Nel 1889 passò a Bologna. Lo decisero al passaggio, la antica rinomanza dello Studio, i maggiori mezzi sperimentali che vi sperava e sopratutto le maggiori attrattive artistiche di questa città, che allora meritatamente godeva grande rinomanza musicale.

Ormai egli era arrivato alla fama ed alla grande notorietà scientifica; egli era a capo di un grande laboratorio e circondato da volenterosi e valenti allievi; da Padova lo seguirono infatti: Angeli, Zatti e Zanetti, trovò Ferratini a Bologna e, poco appresso, entrarono Boeris e Garelli nella bella schiera. In seguito vi vennero Piccinini, Plancher, Bruni, Testoni e Mascarelli, senza parlare di altri più recenti.

Sugli inizii della sua dimora in Bologna continuarono i lavori sul pirrolo e subito fu precisato il prodotto dell'azione dell'idrossilammina sul pirrolo e vennero alla luce alcuni lavori. in parte speculativi, in parte sperimentali, sull'anello pirrolico. Presto essi cedettero il campo ai lavori su diverse essenze e su principii naturali diversi, eseguiti quasi tutti in collaborazione con Silber. I lavori sul pirrolo e sugli indoli furono continuati dal Zanetti, ma sopra tutto dall'Angeli e poco appresso da Piccinini e da chi vi parla.

Le nuove ricerche di Ciamician e Silber che hanno precisato la composizione di quelle miscele naturali hanno messo in evidenza nuovi corpi tra i quali l'apionolo, fenolo tetravalente, il primo conosciuto, ma soprattutto hanno dato un grande sviluppo alle reazioni dei fenoli mono e polivalenti a catene non sature, fra i quali si novera, il safrolo dell'essenza di sassafrasso, l'eugenolo dell'essenza di garofani, diversi apioli ecc. Fu un lavoro di grande mole ed esattezza, condotto con rigore ed acume, durante il quale si toccò la sintesi industriale della vaniglina e della eliotropina. Così dicasi della ricerca sui principii attivi della corteccia di coto, che mise in luce una serie numerosa di corpi di ben definita costituzione derivanti dalla floroglucina, corresse dati erronei precedenti e mise in luce la fenilcumalina.

Colle ricerche sulla galanga e sull'apigenina Ciamician entrò nel campo dei derivati del flavone.

Un modello di chiarezza è lo studio sui principii aromatici dell'essenza di sedano. Questa ricerca annunciata in una nota preliminare è tutta raccolta in una sola memoria. Il lavoro vi è impostato con tale acume, eseguito con tale ordine ed esposto con tale chiarezza, le difficoltà vi sono tutte risolte con tal semplicità e così presto che, l'avervi isolato i due principii aromatici, la sedanolide e l'anidride dell'acido sedanonico, caratterizzandoli, con una ossidazione sistematica, per derivati dell'acido tetraidrobenzoico e cioè tetraidrobutilftalide la prima e tetraidrobutilidenftalide la seconda, sembrerebbe una ben riuscita esercitazione da principianti, se non si conoscesse per altre quanto fosse arduo tale lavoro.

Con le ricerche più laboriose sulla pseudopelletierina contenuta nel melograno Ciamician trovò una serie di alcaloidi, dei quali direttamente, a colpo sicuro, dimostrò la struttura, e, ancor prima che i lavori di Willstätter fossero ultimati, potè dimostrare che erano perfettamente analoghe a quelle della belladonna, delle quali esse sono, come si direbbe con espressione da lui proposta, *omologhi nucleari*.

La maggior varietà dei lavori del Willstätter sugli alcaloidi delle solanacee sembrò diminuire la importanza di quelli del Ciamician, ma, chi rilegge le note sugli alcaloidi del melograno, vede a primo colpo che questi lavori sono indipendenti da quelli e che anzi li hanno per la maggior parte preceduti.

Cade qui in acconcio di notare che il Willstätter, all'inizio delle sue ricerche aveva espresso il desiderio di venire a proseguirle in Bologna. L'offerta non potè essere accettata, più che per altro per il fatto che il laboratorio di Bologna, pur essendo sufficiente per dei chimici votati al sacrificio come Ciamician e quelli che gli facevano corona, non era allora adatto a ricevere persone abituate alle comodità ed agli agi dei laboratorii della Germania. Però nessun onore poteva essere più lusinghiero della richiesta di un simile collega.

Nè il lavoro di Ciamician si esauriva nelle ricerche, ma era febbrile l'attività che egli spiegava come organizzatore dell'istituto e come insegnante.

Chi, come Piccinini, come me e come Bruni, fu allora preparatore delle sue lezioni, sa quanto rigore esigesse nelle esperienze di corso e con quale decoro le voleva inscenate. Esse dovevano essere evidenti per tutto l'uditorio e cadere a tempo, come dicono i direttori d'orchestra, per modo che quando un fatto era da lui verbalmente enunciato avesse subito la dimostrazione sperimentale, senza perdite di tempo od attese che tolgono alle esperienze ogni efficacia, e fanno sì che poche ne può capire l'orario di lezione.

Certamente, i libri d'esperienza, ai quali io ho collaborato per la parte organica, ma che sono merito principale di quell'insuperabile preparatore che si mostrò il Piccinini, e che vennero compilati secondo i suoi criterii e sotto la guida del Maestro che alla preparazione delle sue lezioni sorvegliava e continuamente, meriterebbero di veder la luce per la stampa.

La sua lezione aveva sempre qualche cosa di solenne, e gli studenti, al suo presentarsi e alla fine della lezione, lo salutavano con applausi coscienti e ben nutriti.

Dal suo labbro si svolgeva in modo semplice e chiaro l'argomento prefisso; tutto era limpido, tutto era a posto in quella costruzione del suo pensiero, tutto arrivava fino alle menti meno elette e preparate. Se egli, per abitudine, non trascurava nel suo insegnamento gli argomenti più alti e dava sempre un'idea del progredire incessante della chimica aggiornando continuamente le sue lezioni, possedeva però il segreto per spogliare i diversi argomenti degli inutili particolari, nel segnarne incisivamente la spina dorsale e nel metterne a nudo la vera tessitura.

Diceva con brillante semplicità, e, con gesto bonario, s'attardava a veder comparire sul volto degli allievi l'espressione di una convinta consenzienza.

La sua aula non fu mai abbastanza capace; oltre agli studenti che ne avevano obbligo, la frequentavano anche gli estranei, per diletto.

Prendeva viva parte ai lavori dei suoi allievi ed assistenti ed era un vero animatore di ricerche; le seguiva passo passo e ne attendeva con ansia i risultati. Ricordo a tal proposito che, avendogli manifestata la speranza di aver ottenuto dal dimetilpirrolo asimmetrico la metilmaleinimide, attese in laboratorio fino a tarda ora i risultati della combustione e accolse con sincero giubilo la realizzazione della mia speranza.

Era intollerante di ogni indugio; fermamente voleva e sapeva infondere il volere nei suoi allievi. Non ci permetteva di assentarci senza grave motivo ed era un suo detto frequentissimo: « Non è permesso ammalarsi quando c'è da lavorare ». Buono augurio di salute perenne, perchè da lavorare ce n'era sempre.

In fatto di persone egli giudicava non da fatti singoli, ma dalla loro somma, e da profondo conoscitore lasciava tempo ad ognuno di sviluppare le proprie facoltà. Prontissimo ai rabuffi, prestamente si rasserenava e riconduceva cosi, senza alcun fallo mai, all'adempimento del dovere. Mai potè dirsi che qualche entusiasmo fosse da lui raffreddato o qualche vocazione troncata.

Cosi senza diminuire la propria produzione fomentava e favoriva quella dei suoi allievi. Così il suo laboratorio di Bologna potè dare larga messe di scoperte e di lavori.

Egli, abbandonate le ricerche sul pirrolo e sui fenoli non saturi, riprese lo studio delle azioni chimiche della luce sui corpi organici, da lui iniziato nel 1886 a Roma. Era di opinione che l'avvenire della chimica risiede nella sua applicazione alle scienze biologiche e che i suoi procedimenti sono tanto più adatti a svelare i misteri della natura quanto meglio si approssimano ai processi naturali. Nel discorso tenuto a Parma, nell'occasione del primo congresso della Società Italiana per il progresso delle scienze, così si esprime:

« Le piante sono in grado di compiere il grande lavoro di sintesi per cui riescono a produrre le più importanti materie organiche con mezzi, almeno in apparenza, modestissimi ».

E più avanti:

« Ai ministri della pubblica istruzione potrebbero perciò apparire esagerate le nostre affannose richieste di mezzi di studio se le piante con così poco dispendio possono ottenere risultati tanto prodigiosi. Ma noi siamo ancora ben lontani da una simile perfezione, noi non siamo in grado di giovarci dell'energia solare per comporre processi chimici analoghi a quelli della assimilazione dei vegetali. Nei laboratorii siamo costretti ad impiegare i mezzi più violenti e costosi ».

Per supplire a queste manchevolezze egli volle tentare questo campo inesplorato dell'azione chimica della luce, e. con ben maturati disegni, insieme col Dr. Silber incominciò un lavoro febbrile esponendo alla luce in tubi chiusi di vetro, a centinaia e centinaia, le più svariate sostanze con o senza solventi o accoppiate ad altre sostanze sulle quali dovevano reagire, affine di avere delle reazioni simili a quelle che si compiono nelle piante. Ognuno di quei tubi aveva il suo testimone da conservarsi per egual lasso di tempo nell'oscurità.

Da questa fucina uscirono ben trentadue note o grosse memorie e la conferenza riassuntiva tenuta davanti alla Società chimica di Francia, in cui sono descritte le più svariate trasformazioni ottenute a mezzo della luce, che non hanno le eguali nelle reazioni di laboratorio.

Riduzioni reciproche di alcooli aldeidi o chetoni, riduzioni graduali di nitroderivati a mezzo degli alcooli ed aldeidi, polimerizzazioni di composti non saturi, isomerizzazione di ossime, idrolisi di chetoni a catena aperta ed a catena chiusa: della canfora, del mentone, del fencone. Meritano speciale menzione l'aver ottenuto dall'etilmetilchetone il dimetilacetonilacetone simmetrico, dal quale facilmente con ammoniaca si ottiene il tetrametilpirrolo, e la reazione tra il metiletilchetone e l'acido cianidrico ottenendo con un processo cosi blando una sostanza che sta in stretta relazione cogli aminoacidi; l'apertura dell'anello nei chetoni ciclici, e l'ossidazione dell'acido oleico, scissioni blande e graduali che servirebbero anche come metodi diagnostici della loro costituzione, se questa fosse tutt'ora ignota.

La nicotina diede acido nicotico e metilammina. La piperidina diede acido succinico. Gli alcooli polivalenti diedero degli zuccheri semplici. E tante e tante altre reazioni ottenne sulle quali non mi voglio dilungare. Voi già ne conoscete il numero e l'importanza per la chimica vegetale.

Da questa lauta mensa diversi argomenti furono raccolti dai suoi allievi come Mascarelli e Ciusa, e diedero risultati notevoli e ben accolti.

Dopo il grande successo che la chimica sintetica organica ha ottenuto per la maggior parte delle sostanze naturali, si potrebbe presumere di saper almeno con una certa approssimazione come i corpi organici si

formano e si trasformano negli organismi, e quali sono i mezzi di cui si serve la natura per realizzare quelle reazioni che costituiscono il processo complicato della loro vita. Disgraziatamente questo campo era ancora completamente oscuro: Euler lo chiamò « terra sconosciuta ». Ciamician volle indagarlo, oltre che col metodo anzidetto, in un altro modo. Egli ha voluto studiare le trasformazioni che subiscono le principali serie di sostanze organiche quando vengano introdotte nelle piante viventi, sia per mezzo di ferite, sia per la via delle radici, affine di conoscere la genesi e la funzione delle diverse classi di sostanze e più precisamente le accessorie come, i glucosidi, gli alcaloidi ecc. Anche queste ricerche sono riuscite a risultati importantissimi. Anzitutto egli ha provato che alcune giovano, alcune sostanze sono appena tollerate, altre affatto; che le piante sotto l'azione di certe sostanze cambiano a volta talmente d'aspetto da far credere a prima vista alla formazione di nuove specie o varietà.

Più sorprendente è che certe piante, che non ne contengono affatto, possono essere forzate a formare glucosidi introducendovi i componenti. Cosi il mais che non sopporta da solo la saligenina, la sopporta e la trasforma in salicina se vi si aggiunge del glucosio. Questo fatto fu scoperto dal Ciamician, e, ben provato, cosi fu fatta in vivo la sintesi della salicina.

Molto importanti sono le conclusioni alle quali egli è arrivato sulle sostanze accessorie delle piante e segnatamente degli alcaloidi, perfettamente contrarie alle idee fin allora più accettate sulla loro genesi, la loro funzione, la loro persistenza e la loro distruzione nei vegetali. È magnifica la dimostrazione che egli ha dato, che la metilazione e l'alcoilazione delle basi, delle sostanze idrossiliche o carbossiliche, invece di rendere i loro derivati meno nocivi, ne fortificano e ne rendono più persistente l'azione, perchè le trasformano in corpi più resistenti alla ossidazione, vale a dire alla distruzione ed alla eliminazione.

Per dare la dimostrazione di questi fatti fu lunga la via. Egli la narrò, con nostro grande diletto, nel suo discorso di Trieste. Fra l'altro diceva:

« Sarebbe ad esempio per lo meno assai strano che, se gli alcaloidi e certi glucosidi fossero soltanto inutili prodotti di rifiuto, essi andassero, come spesso avviene, ad accumularsi nei semi da cui prende origine il nuovo organismo. E però conviene pensare ad altro e, come si comprende, se ne sono pensate tante; alcuni credono che queste sostanze, spesso velenose, siano da considerarsi quali armi contro i nemici capitali delle piante; senza volere escludere che in qualche caso una simile interpretazione troppo semplicista possa essere invocata... nè logico apparisce ritenere queste sostanze come riserve sia per le piccole quantità in cui esse si rinvengono nelle piante, sia per tutto l'insieme della loro costituzione, del loro chimismo; del resto questa interpretazione è stata in molti casi condannata dalla conservazione diretta ».

« Ne rimane un'altra, che appare assai più consona a quanto risulta dalla biologia generale. Negli animali le funzioni principali sono rette dai

nervi, ma, malgrado questo complicato sistema di innervazione, l'organismo animale ha bisogno di sostanze chimicamente stimolatrici e frenatrici per mantenere l'equilibrio della vita, la cui importanza col progredire della ricerca diventa sempre più evidente: sono gli ormoni che, come catalizzatori, vengono adibiti alle più importanti e svariate funzioni e ne sia citato ad esempio quello chimicamente meglio conosciuto, la adrenalina . . . .

Perciò siamo partiti dal concetto che le piante per la loro stessa costituzione abbiano bisogno di più svariati stimoli chimici degli animali: al difetto di differenziazione delle strutture, alla mancanza di organi speciali, supplisce nelle piante un chimismo più largo e multiforme. Le piante vivono per processi chimici assai più che gli animali, e sono a noi maestre insuperate. A questo chimismo, che chiameremo organico, sono a nostro avviso, adibite precipuamente le sostanze accessorie e segnatamente gli alcaloidi: essi costituiscono gli ormoni vegetali. Non v'ha dubbio, ad esempio che la germinazione del seme, la crescita della pianta ed il suo limite, la fioritura e la maturaziane del frutto, debbono essere determinate da speciali stimoli chimici ».

Sarebbe dunque assurdo sostenere, come prima si faceva, che le piante, essendo piene d'alcaloidi li metilassero o altrimenti ne mascherassero gruppi caratteristici per renderli meno nocivi. La verità è il contrario e cioè: le piante hanno bisogno di alcaloidi per determinare, accelerare, ritardare o sospendere proficuamente rispetto alla loro vita normale, le loro funzioni, a guisa di ormoni; e li preservano, ne esaltano o ne modificano utilmente l'azione colla metilazione, la benzoilazione ecc.

Come regola generale i prodotti metilati sono più attivi verso la pianta della sostanza madre, e viceversa sono più resistenti verso l'ossidazione.

Io ricordo ancora, con grande, piacere la conferenza che il Ciamician tenne per inaugurare la Sezione Emiliana di questa nostra benemerita Associazione e la meravigliosa concatenazione logica di fatti ben provati, per lo più anche quantitativamente, con i quali ci condusse a questa persuasione.

Per arrivare a conclusioni attendibili bisognava impiantare tutta una serie di esperienze ben preordinate non solo, ma bisognava esperire una nuova tecnica, e guardarsi dalle insidie di numerose cause di errore. Ciamician ha creato questa tecnica per cui si possono inoculare sostanze nelle piante o, secondo i casi, loro somministrarle per le radici, scegliendo il tempo più opportuno e le piante migliori e per esperienza più adatte. L'ha creata dal nulla; ma prima di arrivarvi quanti insuccessi!

Aiutato validamente dal Ravenna, superò ogni ostacolo ed ottenne di poter studiare le azioni delle diverse sostanze nelle piante e le loro trasformazioni, in modo anche quantitativo, cosicchè i risultati fossero sempre comparabili. Formarono delle serie che, partendo da una sostanza, passa-

vano ai suoi derivati sempre più metilati, benzoilati, ecc. Si constatò sempre che la loro azione sulle piante cresceva con la metilazione e che contemporaneamente cresceva la loro resistenza all'ossidazione enzimatica a mezzo della poltiglia di spinaci.

Insieme ai fatti principali altri fatti secondarii, ma pure molto importanti, vennero alla luce e cosi quello che le piante possono eliminare le sostanze nocive per traspirazione attraverso le foglie; così avviene colla piridina e colla nicotina. Così fa il mais, che normalmente non le contiene, ma invece il tabacco, che normalmente contiene la nicotina e che presumibilmente deve averne bisogno, non la emette per le foglie e la tiene per se.

Ed altri molti fatti importanti ancora, vennero alla luce. Cosicchè le esperienze del Ciamician sono, in questo campo difficile e prima intentato, un punto di partenza, con risultati già molto importanti; e chissà quale sarebbe stato il successo per la chimica vegetale se la morte non lo avesse colto. Ad ogni modo queste ricerche resteranno come opera classica di pioniere; di esse si dovrà tenere il maggior conto, su esse dovrà poggiarsi, chi voglia intraprendere nuovi studi su questo argomento.

* * *

Fatta cosi la storia dei tre principali gruppi di ricerche, torna ora opportuno ricordare che Ciamician non fu strettamente legato alla chimica organica. Egli aveva sempre attento l'occhio ai progressi della chimica fisica. Anzitutto scrivendo all'Arrhenius si potè vantare di essere stato tra i primi ad introdurre nell'insegnamento scolastico le nuove idee di chimica fisica riguardanti la teoria delle soluzioni diluite, della dissociazione elettrolitica e della meccanica chimica, nelle loro forme più progredite. Egli stesso, personalmente, appena enunciata la teoria di Arrhenius, nel 1892, espose alcune sue considerazioni sulla formazione e persistenza dei joni, in soluzione, ammettendo, come condizione necessaria, che essi possano circondarsi e quindi legarsi ad un determinato numero di molecole di solvente.

Ciò allora parve prematuro, ma era preveggente. Oggi si ammette da tutti la possibilità di formazione di composti labili tra solvente e solato e l'esistenza di solvati è ragione e conseguenza di molti fenomeni che si verificano nelle soluzioni.

In questi ultimi tempi si occupò anche dei movimenti atomici ed interatomici e della struttura atomica o molecolare. Chissà che quanto egli ha recentemente intraveduto non venga provato in un prossimo domani

Nel suo laboratorio egli ha sempre incitato ai lavori di chimica fisica, che furono coltivati già nell'istituto di Padova, dal Magnanini.

Lo studio cominciato dal Ferratini su anomalie crioscopiche, delle quali Garelli intravide per primo la causa nella formazione di soluzioni solide tra solvente e soluto, fu sua iniziativa. Egli molto predilegeva tale

argomento, e fu molto oculato quando, togliendo il Bruni da lavori di chimica organica gli consegnò tale argomento. Sappiamo tutti come il Bruni abbia tenuta accesa la fiaccola trasmessagli e quale magnifico edificio teorico abbia eretto intorno a quelle prime idee, quale successo abbia avuto nel porre in relazione il fatto semplicissimo del punto di congelamento colla costituzione del soluto e del solvente, e come tali concetti siano stati estesi in seguito a più ardui problemi, come quelli della metallurgia.

Dal cenno che Egli ne fece nel discorso di America, sappiamo tutti con quale compiacimento seguisse e come favorisse le ricerche di Padoa sui fenomeni della cristallizzazione, sulla fototropia, e più recentemente, sulla termochimica dei cristalli ecc. Per chi aveva iniziato la sua carriera con esperienze di fisica questo era più che naturale.

* * *

Nelle opere di divulgazione del pensiero scientifico egli fu pure eccellente: debuttò su « *I problemi chimici del nuovo secolo* » discorso pronunciato per inaugurare l'anno accademico 1903-904 nella R. Università di Bologna. Modello elegante di precisione, denso di fatti e di idee riguardanti anche lo stato delle scienze in Italia e le loro esigenze, questo discorso si legge ancor oggi con vero diletto e servì non poco ad interessare alle sorti della ricerca e dell'insegnamento scientifico pubblico ed autorità.

Tra i primi organizzatori della Società del Progresso delle Scienze, che è sopratutto organo di divulgazione e di concatenamento fra le scienze, non si limitò all'opera formale, ma diede ad essa un contributo sostanziale ed effettivo. Fin dalla prima riunione in Parma del 1907, pronunciò il discorso « *La chimica organica negli organismi* » che abbiamo già ricordato, esponendovi non solo le sue idee, ma anche le sue esperienze, in modo affascinante; tracciando inoltre una specie di programma per gli studi avvenire sul tema enunciato.

« *La cooperazione delle scienze* » discorso che lesse al congresso di Napoli è una brillante sintesi dei pensieri che egli nutriva in proposito e del modo di realizzarli. Esposto con grazia e con spigliatezza quasi giornalistica, è un inno alla unità della scienza, geniale e misurato in ogni sua parte, come una sinfonia di Beethoven. Nell'esordio egli vi annuncia la sua tesi in modo gaio, come faceva il grande di Bonn nell'*andante*, quando ne affidava il tema agli archi o agli istrumentini.

E rivolto, con signorile considerazione agli scienziati presenti dice: « Se per un miracolo di telepatia fosse possibile che nella elezione del presidente voi poteste trasfondergli col voto anche una piccola parte del vostro sapere, egli diverrebbe non solamente universalmente dotto, ma potrebbe vedere assai più in là, oltre l'orizzonte delle nostre conoscenze, di quello che noi possa tutta la collettività presa insieme. Questo sarebbe l'ideale della cooperazione delle scienze.

Quale facilità egli avesse ad esporre lo provammo a Padova nel 1909. Egli aveva largamente partecipato all'organizzazione del congresso, e sopratutto a quella famosa indimenticabile gita a Trieste, che fu la più delicata manifestazione di fratellanza resa alla città martire, ed un finissimo tiro giocato al suo governatore, di quel tempo. Aveva l'anima in festa per le notizie che di là erano arrivate. Il Senatore Volterra, Presidente, essendo impedito, gli rivolse la non ingrata preghiera di sostituirlo. Ciò anzichè imbarazzo gli procurò molto piacere per ragioni evidenti. Anzichè un grave discorso presidenziale schizzò una breve e saltellante melodia, in cui trasfuse tutto se stesso, per ringraziare la nostra patria dei tesori d'arte che profusamente ci presenta. Vi domando venia di trascriverne un brano:

« . . . Questi ambienti così superbamente e lietamente artistici che offrono le città italiane sono le più adatte sedi pei nostri lavori. La scienza ama di esser contornata dall'arte: il suo fascino è ispiratore d'opere egregie, perchè l'arte e la scienza sono manifestazioni del nostro spirito assai più vicine di quello che non si creda. La scienza non è l'arida investigatrice dei fenomeni umani e del mondo esterno; come l'arte, essa è figlia della nostra fantasia: senza il sussidio di questa non si scopre e non si crea. Tanto il matematico che lo sperimentatore, il naturalista ed il cultore delle scienze morali hanno bisogno, come l'artista, di quella scintilla ispiratrice. La differenza sta segnatamente in questo: che mentre dallo scienziato si chiede la prova dei fatti a conforto delle sue concezioni, all'artista tale controllo non è necessario. Egli crea liberamente e trova nel godimento estetico che suscita l'opera sua, la giustificazione al proprio ardire. È il lato estetico che manca alla scienza: per questo noi siamo avidi di sensazioni artistiche. Il nostro spirito, costretto sempre alla ricerca del perchè delle cose, si riposa nella contemplazione del bello ».

Della conferenza di America come noi siamo soliti chiamare, quella che egli tenne nel Congresso di New York, non so dirvi altro che questo: leggendo un articolo di Arrhenius di questi giorni sulle sorgenti mondiali di energia, vi ho visto trattato lo stesso tema, e sono corso a rileggere il discorso di Ciamician sulla fotochimica, pronunciato a Nuova York. Ho constatato che la visione della utilizzazione avvenire della luce solare, nella conferenza di Ciamician è molto più immaginosa e poetica e che, lasciando a parte la poesia, quella di far lavorare le piante con maggiore intensità a norma di trovati scientifici, di tutte le soluzioni, è quella che più sorride alla nostra mente pel giorno in cui il petrolio e carbone verranno ad esaurirsi. Ciò spiega il grande successo che ha incontrato. Io non ero presente, non ne seppi che per riflesso; vi rimando perciò alla commemorazione di Ciamician tenuta nell'Archiginnasio di Bologna nella quale Bruni ha parlato con tanta grazia di quell'episodio. È di ieri la sua conferenza di Trieste *sul significato biologico degli alcaloidi nelle piante.* Ne ho già parlato e non ho bisogno di dirne altro.

Di altre opere accademiche riassuntive non dirò, perchè sono troppo note la *Monografia sul pirrolo* che egli presentò all'accademia dei Lincei, il discorso *sul progresso della chimica del pirrolo*, che fu tenuto a Berlino il 5 novembre 1904, per invito della Società chimica tedesca che le fa seguito, e quello: *Sulle azioni chimiche della luce*, letta in Parigi per invito della Società chimica di Francia il 6 giugno 1908.

I due primi sono ancora oggi una ottima guida per chi studia i pirroli.

Io che intervenni alle due riunioni di Berlino e di Parigi non ho dimenticato le approvazioni e l'ammirazione destate nell'areopago tedesco dei chimici, e mi si ripercuotono ancora nella mente gli applausi e le liete accoglienze colle quali i simpatici ed autorevoli colleghi di Francia accolsero la chiusa piena di deferenza e di modestia del discorso di Parigi.

* * *

Dopo quanto ho detto mi sembra inutile formulare un giudizio sulle sue opere o lo lascio a voi. Egli fu come le opere elette dell'arte classica; se esse si mostrano belle in opportuna prospettiva, nulla ci perdono nel riguardarle dappresso, anzi la squisitezza dei loro particolari si assomma alla grandiosità dell'opera.

Mi è avvenuto sempre contemplando questo uomo, che a me pare grande ancor più che ad altri, di chiedermi se il mio sentimento a suo riguardo non fosse frutto di prospettiva, avuta mente alla mia piccolezza, o forse dovuta all'averlo conosciuto meglio che molti altri e più davvicino. Sono convinto che così era per l'uno e per l'altra causa.

Come scienziato fu geniale fin dalla giovinezza e le sue ricerche spettroscopiche sono precorritrici. Se l'avervi parlato di *componenti degli atomi*, se l'aver asserito nel 1877: « noi abbiamo nello spettroscopio un istrumento chiamato a darci delle indicazioni sui moti degli atomi », fu allora disapprovato dal Mendelejeff e dall'Ostwald oggi, dopo quanto hanno trovato lo Zeemann, il Ramsay, M.me Curie, Soddy, Rutherford, Moseley, Bohr, Aston ed altri, non possiamo che constatare la chiaroveggenza di questo scienziato adolescente. Quando vediamo l'opera da lui compiuta nella serie del pirrolo, anche se altri come Paal, Knorr, Hantzsch, Piloty vi hanno realizzato magnifiche sintesi, e Willstätter e E. Fischer ne hanno segnato in modo preciso le relazioni colla clorofilla e colla ematina, dobbiamo tuttavia riconoscere, che la chimica di questa serie cosi interessante sotto tutti gli aspetti, resta sempre principalmente opera di Ciamician. Nelle azioni chimiche della luce e negli studi sul comportamento delle sostanze chimiche nei vegetali è addirittura un pioniere: di questi campi da lui coltivati, fu detto che non avevano solchi. Le ricerche d'altri, per la maggior parte, o furono posteriori o furono in relazione colle sue.

* * *

Come cittadino, la sua vita integra e la sua fama lo avrebbero indicato a molte cariche pubbliche, ma egli non volle sobbarcarsi e solo accettò, negli ultimi tempi, di far parte della minoranza del Consiglio Comunale di Bologna; e vi fu moderatore ascoltato dagli stessi avversari. Nel 1911 fu creato Senatore; esercitò il suo mandato colla solita coscienza e dignità, ma la sua azione non usci dal campo tecnico di questioni riguardanti la pubblica istruzione.

Durante la guerra la sua opera fu importante, molto apprezzata, e rese molti servigi alla difesa del paese in diverse commissioni. In ciò anzi egli si affaticò oltre misura. Presiedette il Comitato per le industrie chimiche e fece parte del Consiglio Superiore di Sanità.

L'Università di Bologna, oltre al lustro che le veniva dal suo nome, gli deve un'opera attiva ed autorevole diretta al suo incremento, sia nella fondazione della Scuola Superiore d'Agraria, nella quale anche assunse e tenne per vario tempo la direzione, senza insegnamento, dell'Istituto di Chimica Agraria, cosa consona ai suoi studi di chimica vegetale, e per l'istituzione della Scuola Superiore di Chimica Industriale.

Ma deve esserle grata anche del magnifico istituto di Chimica Generale da lui progettato e diretto, costruzione grandiosa e ben pensata dal lato chimico, all'inaugurazione del quale, purtroppo, non assisterà chi poteva dargli tanto splendore, ma che per voto del corpo accademico sarà intitolato al suo nome.

Egli ebbe grandi onori come scienziato; fu membro di tutte le più insigni accademie scientifiche del mondo, socio di onore della Società chimica di Francia, di Germania e degli Stati Uniti, fu, come si disse, presidente ed uno dei più caldi fautori della nostra Società per il Progresso delle Scienze.

Fu proposto da illustri scienziati italiani e stranieri al Premio Nobel per la chimica. Ripetutamente caldeggiò questa assegnazione il più grande chimico organico d'allora Emilio Fischer, come si legge anche nella bella biografia che di quest'ultimo scrisse Kurt Hoesch (pag. 175). Allo scetticismo del biografo, perchè un tale premio potesse essere assegnato ad un italiano, io contrappongo le parole di un altro grande chimico Carlo Harries, il quale scriveva a questo proposito:

...Schliesslich muss doch die Tugen siegen.

Amò fortemente la famiglia; perduta la madre adorata e la sorella Carolina che egli amava con grande tenerezza, riversava tutto il suo affetto sul nipote Dr. Nasini, giovane colto, prestante e gentile, chimico già promettente, al quale egli sentiva di potere augurare un ottimo avvenire.

Amò i suoi allievi, che erano la sua seconda famiglia e ne fu riamato con intenso e reverente affetto; molti sono qui presenti ad attestarlo. Tatti nel suo nome e per il suo grande esempio, ci riteniamo fratelli!

Rievocare la sua vita sarebbe cosa sterile se da essa non si traesse nessun ammaestramento. Ciò non avverrà, perchè da tutta la sua vita emana un grande insegnamento ed è quello che viene dal ricordo della sua integrità, del suo altruismo intenso, e del suo disinteressato amore per la scienza, estrinsecato in un lavoro incessante e fecondo.

I contemporanei gli decreteranno un marmo che lo ricordi degnamente nel nuovo grande Istituto che porterà il suo nome; ma io vorrei che non dimenticassero di apporre una piccolissima lapide nel piccolo laboratorietto largo tre metri e lungo quattro, senza aria e senza luce, nel quale Egli ed il Dr. Silber hanno lavorato per circa venti anni. Questa insegnerebbe molte cose; prima fra tutte quella, che il buon volere e l'ardore per la ricerca, suppliscono validamente alla mancanza di locali ed alla scarsezza di mezzi sperimentali. Pur troppo però questo è vero solo per uomini, di tempra eccezionale, come Ciamician. Di tali ne nascono pochi. Quando si ha la fortuna di incontrarli bisogna provvederli di ogni agio. per conservarseli a lungo, e fornirli di ogni mezzo perchè possano dare alla Patria ed alla Scienza tutti i frutti della loro geniale attività col minore sacrificio, anche perchè poi non resti il dubbio angoscioso che il lavoro eccessivo, disagiato ed insalubre, non ne abbia logorato la salute e troncata anzitempo la preziosa esistenza.

TOCCO GIULIO. — **Preparazione elettrolitica di solfuri e solfosali d'antimonio.**

Il presente lavoro ha per oggetto lo studio della formazione di composti di antimonio per elettrolisi di soluzioni di tiosolfato sodico, ed in via subordinata di altri sali solforati alcalini, coll'impiego di correnti alternate ed elettrodi di antimonio.

L'elettrolisi delle soluzioni di tiosolfato sodico con correnti alterne ed elettrodi attaccabili, dopo le prime ricerche del Brochet e del Petit che risalgono al 1904 [1], è cosa ben nota: s'originano sempre i solfuri dei varii metalli, cogli scarsissimi rendimenti caratteristici delle correnti alternate ordinarie [2]. A me è parso particolarmente interessante lo studio degli elementi del quinto gruppo del sistema periodico, ed in particolare dell'antimonio, in cui la possibilità evidente di solfuri a minore o maggior valenza, di ossisolfuri, di antimoniti, di antimoniati, solfati e solfosali complicava di molto la questione del semplice rendimento e meritava di essere chiarita.

Il processo di formazione di un solfuro nelle condizioni normali delle esperienze con corrente alterna si desume facilmente dal confronto coi corrispondenti fenomeni della corrente continua, prescindendo naturalmente dalle possibili reazioni col materiale degli elettrodi. Così pel tiosolfato sodico (gli studi sul quale sono convenientemente citati e discussi nelle memorie del Thatcher [3], autore d'un estesissimo lavoro sulla sua ossidazione anodica e del Levi e del Voghera su questa Gazzetta stessa [4]) all'anodo avviene normalmente formazione di tetrationato, per scarica parziale e polimerizzazione degli ioni S_2O_3'' : $2\overline{S_2O_3} + 2\,\theta = \overline{S_2O_6}$; eccezionalmente in soluzione acida o notevolmente alcalina, deposito di zolfo, formazione di solfato, solfito, ecc., per processi secondarii. Al catodo invece, l'idrogeno riduce il tiosolfato: $Na^2S^2O^3 + H^2 = Na_2SO_3 + H_2S$. Quest'acido solfidrico si combina colla soda del catodo, in tutto od in parte, a seconda delle condizioni di lavoro.

[1] *A. Brochet* e *J. Petit*, Z. elektr. **10**, 922 (1904); Bull. soc. chim. **31-32**, 1285 (1904). [2] I rendimenti salgono alquanto coll'uso di correnti a frequenza bassissima (una decina di periodi al secondo), cioè avvicinandosi alle condizioni della corrente continua e divengono invece quasi nulle impiegando le correnti industriali, con un migliaio di periodi al secondo. [3] Z. phys. chem. **47**, **641** (1904). [4] Questa Gazzetta **36**, II, 531. Posteriormente non molto è stato aggiunto.

Nella elettrolisi del solfito invece si hanno all'anodo due distinte azioni [5]: l'una di formazione di tetrationato: $2\overline{SO_3} + 2\,\theta = \overline{S_2O_6}$, con un meccanismo analogo a quello del caso precedente, l'altra, assai più importante, di ossidazione a solfato per azione degli ioni SO_3 sulla scarica degli ioni $\overline{OH}$: $SO_3 + 2\,\overline{OH} + 2\,\theta = \overline{SO_4} + H_2O$, ossidazione che sarebbe resa sicura ed anzi quantitativa dalla presenza di manganese [6]. Al catodo per contro l'idrogeno riduce l'ione SO_3 ad S_2O_4 (anzi lo stesso acido solforoso ad acido idrosolforoso libero [7], osservabile sotto l'azione di deboli correnti: le maggiori lo distruggerebbero) od addirittura a zolfo ed idrogeno solforato [8]. In soluzione ammoniacale si produce iposolfito [9].

Nell'elettrolisi del solfuro infine, all'anodo si ha solfato, quantitativamente: $Na_2S + 2O_2 = Na_2SO_4$ e come prodotti intermedi polisolfuri ed iposolfito [10].

Con tutti i tre sali, all'anodo avremo dunque un ione capace di intaccare l'antimonio, al catodo solfuro alcalino ed acido solfidrico capaci di precipitarne la soluzione ed idrato sodico che potrà disciogliere il solfuro e formare il solfosale. Si pensi poi alle rapidissime inversioni della corrente alternata e s'avrà un'idea abbastanza esatta delle nostre condizioni sperimentali.

Per le quali abbiamo impiegato la corrente stradale di Milano, con 42 periodi e 125 wolta, convenientemente ridotta di potenziale mediante un trasformatore. Le misurazioni furono eseguite con amperometri e voltmetri termici. Il recipiente contenente la soluzione salina, di 200 cmc. in tutte le esperienze, fortemente agitato mediante un piccolo ma assai energico agitatore, era immerso nell'acqua di un altro bicchiere a pareti sottili, suscettibile di essere rapidamente raffreddata por circolazione o riscaldata in qualsiasi istante, in modo da ottenere la maggiore costanza della temperatura, cosa non sempre facile in queste esperienze.

Durante le elettrolisi non s'osserva mai all'inizio nessun fenomeno evidente: soltanto gli elettrodi si arrossano di solfuro aderente; però il vero precipitato non si forma qui, ma al fondo del recipiente, come

(5) *Foerster* e *Friessner*, Ber. **35**, 2515, 1952; *A. Friessner*. Z. elektr. **10** 265. (6) *Boeringer* u. *Sohne*, D. R. P. 117, 129. (7) *Guérout*, Compt. rend. **85**, 225, (1877); Chem. Zentr. 166 (1887). Vedi anche *Bernfeld*, Z. phys. chem. **25**, 46 (1898). Chem. Zentr. 577, I (1898); e *Smith Franklin*, Inst. proc. 2. 53 e Ber. **22**, 1019 (1899). (8) *Luckow*, Z. anal. chem. (1880) e Chem. Zentr. 1149 (1880). (9) *Halphen*, J. pharm. chem. [5] **29**, 371 (1894), e Chem. Zentr. 948, I (1894). (10) *M. Scheurer Kestner*, Bull. soc. chim. [3] **17-18**, 99-100 (1897) e Chem. Zentr. I, 367 (1897). *F. W. Durkee*, Amer. ch. Journ. **18**, 525 (1896) e Chem. Zentr. 2, 87 (1896).

per decomposizione spontanea d'una parte più densa del liquido: il fatto è evidentissimo in circostanze favorevoli, cioè con piccole densità di corrente e senza agitazione. Con alte densità il liquido bollirebbe fra gli elettrodi rimanendo freddo nel resto ed avverrebbero svariati inconvenienti. Mi è sembrato di dover spiegare questo fenomeno, anche per considerazioni relative alla costituzione del precipitato, in modo identico a quanto succede nella preparazione delia polvere dei Certosini. Parte dell'idrato sodico scioglierebbe agli elettrodi, il solfuro formatosi a mano a mano, formando il solfosale. La densa soluzione di solfasale ed idrato, scenderebbe al fondo, dove, raggiunta una certa concentrazione di solfuro, comincerebbe a decomporsi. Torneremo sull'argomento.

Mi sono ben presto accorto che i rendimenti dipendevano sensibilmente dalle condizioni di preparazione degli elettrodi (temperatura di fusione, velocità di raffreddamento, ecc.); dopo le prime esperienze di inquadratura si siam quindi serviti sempre degli stessi, onde ottenere risultati confrontabili.

In ogni operazione pesavo gli elettrodi con tutte le cautele possibili (lavaggio in acqua, alcool, etere e dopo l'elettrolisi anche in solfuro di carbonio; essiccamento). Il più delle volte rimaneva del solfuro aderente: lo si pesava assieme all'elettrodo che poi si lavava bene e rapidamente con potassa diluita. Si sapeva così il peso del solfuro aderente e la perdita totale di peso dell'elettrodo. Si riprecipitava il solfuro dalla potassa con un acido, lo si raccoglieva e lo si discioglieva in HCl, aggiungendolo poscia aila soluzione cloridrica del precipitato raccolto sul fondo del bicchiere e previamente pesato con le opportune norme. In tale soluzione si determinava l'antimonio, come solfuro, col metodo di Henz ([11]). Il liquido della elettrolisi, liberato dal solfuro, s'acidificava nettamente con HCl: si decomponeva tiosolfato e solfosale con decomposizione di zolfo e di solfuri di antimonio; si scaldava leggermente, si filtrava, si trattava il residuo, ben lavato con HCl ed anche in questa soluzione si determinava l'antimonio. Il filtrato di quest'operazione si faceva bollire per scacciare l'anidride solforosa, sempre in eccesso rispetto all'idrogeno solforato del solfosale e si dosava ancora l'antimonio passato altrimenti in soluzione.

Il metallo disgregato agli elettrodi da correnti troppo intense era convenientemento separato, ove occorreva, dal solfuro ottenuto, mediante trattamenta con KOH diluita e dosato.

Risultati delle esperienze :

([11]) *Treadwell*, Anal. chem. 10ª ediz. 1922-23, pag. 179.

Tabella I. – Influenza della densità di corrente.

Volume della soluzione 200 cmc. temperatura 50°.

Esperienza	Concentrazione del tiosolfato	Superficie degli elettrodi cm²	Loro distanza cm.	Durata della elettrolisi minuti	Intensità efficace amp.	Intensità media amp.	D_{100} amp.	Ampères ora passati	Tensione volta	Perdita di peso agli elettrodi: totale grammi	Perdita di peso agli elettrodi: per amp. ora grammi	Parte di tale perdita agli elettrodi che compete: al solfuro %	al solfosale %	all'Sb disgreg. %	Antimonio per ogni ampère ora trasformato: a solfuro gm.	a solfosale gm.	disgregato gm.
IX.	10 %	48.0	3.0	90	9.0	8.1	16.87	12.15	7.1	0.0504	0.0041	7.36	92.64	—	0.00030	0.00379	—
I.	10 %	20.0	3.0	60	6.5	5.8	29.25	5.85	9.0	0.0719	0.0123	9.30	90.70	—	0.00114	0.01115	—
VII.	10 %	18.0	4.0	180	9.0	8.1	45.00	24.30	>10	0.3346	0.0137	47.02	52.98	—	0.00644	0.00726	—
XI.	10 %	13.5	3.5	60	9.0	8.1	60.00	8.10	>10	0.1126	0.0139	49.50	50.50	—	0.00687	0.00703	—
II.	10 %	10.0	1.5	60	8.5	7.6	76.50	7.65	>10	0.1117	0.0146	51.80	47.00	1.20	0.00756	0.00696	0.00117
X.	10 %	8.0	1 5	60	9.0	8.1	100.00	8.10	>10	0.2471	0.1539	30.62	25.81	44.19	0.04527	0.03972	0.06790
III.	10 %	6 0	1.5	30	8.5	7.6	127.5	3.82	>10	0.8321	0,2187	25.40	16.49	58.20	0,05556	0.03586	0.12732

Tabella II. — Influenza della concentrazione dell'elettrolita [a].

(Volume della soluzione 200 cc. Temperatura a 50°).

Esperienza	Concentrazione del tiosolfato	Superficie degli elettrodi	Loro distanza cm.	Durata della elettrolisi minuti	Intensità efficace amp.	Intensità media amp.	D_{10}. amp.	Quantità di corrente passata amp. ora	Tensione volta	Perdita di peso agli elettrodi: totale grammi	Perdita di peso agli elettrodi: per amp.-ora grammi	Parte di tale perdita che compete: al solfuro %	Parte di tale perdita che compete: al solfosale %	Parte di tale perdita che compete: al metallo disgregato %	Antimonio per ogni ampère-ora trasformato: a solfuro gm.	Antimonio per ogni ampère-ora trasformato: a solfosale gm.	Antimonio per ogni ampère-ora trasformato: disgregato gm.
XII.	1 %	9	1.0	20	5.1	4.6	51.11	1.53	>10	0.1210	0.07111	3.95	57.50	38.55	0.00280	0.04089	0.02741
XIII.	5 %	14	1 1/2	60	8.0	7.2	51.40	3.60	>10	0.1168	0.03244	7.15	79.85	12.00	0.00027	0.00426	0.00399
VII.	10 %	18	3.0	180	9.0	8.1	60.00	24.30	>10	0.3346	0.01370	47.02	52.98	—	0.00614	0.00726	—
XIV.	20 %	15	2 1/2	60	8.5	7.6	51.00	7.65	8.0	0.0842	0.01000	100.0	—	—	0.01000	—	—

Tabella III. — Influenza della temperatura del bagno.

(Volume dell'elettrolita: 200 cmc. concentraz. del tiosolfato: 20 %. D_{100} = 53° ampères [b]).

Esperienza	Temperatura centigradi	Superficie degli elettrodi cm^2.	Loro distanza cm.	Intensita efficace amp.	Intensita media amp.	Durata dell'elettrolisi minuti	Ampères ora passati	Tensione volta	Perdita di peso agli elettrodi: totale gm.	Perdita di peso agli elettrodi: per amp. ora gm.	Parte di tale perdita che compete: al solfuro gm.	Parte di tale perdita che compete: al solfosale gm.	Parte di tale perdita che compete: all'Sb disgreg. gm.	Antimonio per ampère trasformato: a solfuro gm.	Antimonio per ampère trasformato: a solfosale gm.	Antimonio per ampère trasformato: disgregato gm.
XXII.	18	16.8	1.5	9.50	8.55	40	5.70	>10	0.0139	0.00243	6.11	93.39	—	0.00015	0.00228	—
XIV.	55	15.0	2.5	8.50	7.65	60	7,65	8.0	0.0842	0.01000	100.0	—	—	0.01000	—	—
XXIII.	100	16.8	4.0	9.50	8.55	60	8.55	9.9	0.0589	0.00688	62.90	37.10	—	0.00433	0.00255	—

a) Le concentrazioni, in tutte le esperienze, vengono riferite ai sali anidri.
b) Soltanto nella esperienza XIV essa fu leggermente inferiore (51.0 ampère).

Tabella IV. — Influenza di carbonato sodico.

(Volume dell'elettrolita, 200 cmc.)

Esperienza	Concentraz. del tiosol. %	Concentraz. del carbonato %	Superficie degli elettrodi cm²	Loro distanza cm.	Intensità efficace amp.	Intensità media amp	D_{100} amp.	Durata della elettrolisi min	Quantità di corrente passata amp. ora	Tensione volta	Temperatura centigradi	Perdita di peso agli elettrodi totale gm.	Perdita di peso agli elettrodi per amp. ora gm.	Parte di tale perdita che compete al solfuro %	Parte di tale perdita che compete al solfosale %	Parte di tale perdita che compete all'Sb disgregato %	Antimonio par ampère passato a solfuro gm.	Antimonio par ampère passato a solfosale gm.	Antimonio par ampère passato a disgregato gm.
XIV.	20	0	15	2.5	8.5	7.65	51.0	60	7.65	8.0	55	0.0842	0.01000	100	—	—	0.01000	—	—
XV.	20	2	20	2.0	9.5	8.55	53.0	90	12.82	7.5	60	0.0372	0.00459	—	100	—	—	0.00459	—
XVI.	20	5	15	2.5	9.0	8.10	53.0	60	8.10	4.0	60	0.0912	0.01160	—	100	—	—	0.01160	—
II.	10	0	10	1.5	8.5	7.65	76.5	60	7.65	>10	50	0.1117	0.01460	51.8	47.0	1.2	0.00756	0.00696	0.00017
V.	10	1	10	1.5	9.2	8.28	82.8	60	8.28	>10	75	0.2146	0.01380	48.2	51.8	—	0.00665	0.00715	—
IV.	10	2	10	2.0	8.5	7.65	76.5	60	7.65	>10	75	0.1522	0.01988	30.7	69.3	—	0.00610	0.01378	—

Tabella V. – Influenza dell'aggiunta di solfuro sodico.

(Volume nolla soluzione: 200 cmc.)

Esperienza	Concentrazione		Superficie degli elettrodi cm²	Loro distanza cm.	Intensità		D_{100} amp.	Durata dell'elettrolisi minuti	Quantità di corrente passiva amp. ora	Tensione volta	Temperatura gradi	Perdita di peso agli elettrodi		Parte di tale perdita che compete			Antimonio per amp. ora passato a		disgregato gm.
	del tiosolfato %	del solfuro %			efficace amp.	media amp.						totale gm.	per amp. ora gm.	al solfuro %	al solfosale %	All'Sb disgreg. %	solfuro gm.	solfosale gm.	
XIV.	20	0	15	2	8.50	7.65	51	60	7.65	8	50	0.0842	0.01000	100	—	—	0.01000	—	—
XVII.	20	1	15	2	9.00	8.10	53	45	6.07	5	60	0.2485	0.04090	—	100	—	—	0.0409	—
XVIII.	20	4	15	2	9.00	8.10	53	45	6.07	5	60	0.7959	0.13100	—	100	—	—	0.1310	—
XX.	20	6	15	2	9.00	8.10	53	45	6.07	5	60	0.8541	0.14070	—	100	—	—	0.1407	—
XXI.	20	8	15	2	9.00	8.10	53	45	6.07	5	60	0.6691	0.11020	—	100	—	—	0.1102	—
XXII.	20	0	15	2	9.00	8.10	53	45	6.07	3.5	60	0.1495	0.0245	—	100	—	—	0.0245	—

Tabella VI. — INFLUENZA DEL SOLFITO E DEL SOLFATO SODICO.

Esperienze	Concentraz. del tiosolfato	Sale aggiunto e concentr. relativa	Superficie degli elettrodi cm^2	Loro distanza cm.	Intensità		D_{100} amp.	Durata delle elettrolisi minuti	Quantità di corrente passata amp. ora	Tensione volta	Temperatura gradi	Perdita di peso agli elettrodi	
					Efficace amp.	media amp.						totale grm.	per A. ora gm.
XIV.	20	—	15	2.5	8.5	7.65	51.0	60	7.65	8	50°	0.0842	0.01000
XXVI.	20	3 % solfato	15	1.5	9.0	8.1	53.0	60	8.10	6	60	0.0300	0.03703
XXVII	—	15 % solfito	15	1.5	9.0	8.1	53.0	60	8.10	6	60	0.0752	0.00928

ESPERIENZA CON CORRENTE CONTINUA (XXVIII):
Volume del bagno: 200 cc.
Concentiazione del tiosolfato: 20 %.
Superficie degli elettrodi 10 + 10.
Loro distanza cm. 10.
Intensità della corrente: 1 ampère, all'inizio; decrescente poi sino a 0,3, per la rapida polarizzazione dovuta al deporsi d'un tenace strato di solfuro sull'elettrodo positivo.
D_{100} = 10 all'inizio, 3 alla fine; per entrambi gli elettrodi.
Durata dell'elettrolisi = 40'.
Tensione >10 volts.
Temperatura 60°.
Rame deposto in un voltametro inserito in circuito: gr. 0.2207.
Quantità d'energia passata: coulombs 670.0
Perdita di peso all'anodo gr. 0,1892.
al catodo gr. 0,0252.

Il precipitato è d'un bellissimo color rosso vivo, all'anodo: nero di metallo disgregato al catodo. Pel rendimento s'è tenuto conto soltanto di quello anodico. Esso è del 68,03 %.

Caratteristiche dei precipitati. Rosso arancio assai vivo nelle porzioni aderenti agli elettrodi: arancione sporco in quelle raccolte nel fondo, ciò che confermerebbe il meccanismo di formazione da noi esposto. Gli elettrodi rimangono ben tersi nelle operazioni condotte coll'aggiunta di solfuro o carbonato alcalino. Il precipitato, analizzato nei modi descritti ha dato percentuali di antimonio assai variabili. Per esempio:

Precipitato:	0,2650	0,4866	0.3221	0,1927 grammi.
Sb_2S_3 relativo	0,2418	0.4635	0,3112	0,1669 »

Calcolando l'antimonio percentuale non s'ottengono valori che possano facilmente riferirsi a composti definiti. Del resto, osservando la polvere ben secca al microscopio la si vede composta di due ben distinte specie di grani: gli uni rossi, rigonfi, amorfi, gli altri bianchi, lucenti, a prismetti appiattiti, che scompaiono trattando il residuo con una soluzione di acido tartarico: le caratteristiche più evidenti del chermes di antimonio, tante volte analizzato, descritto e discusso da avere quasi una libreria per sè solo.

Riassumendo:

1) Per elettrolisi di soluzioni di tiosolfato (iposolfito) sodico con elettrodi di antimonio in corrente alternata si formano i solfuri ed i solfosali del metallo in proporzioni variabili colle condizioni di lavoro: mai sali di acidi dell'antimonio o solfati del medesimo metallo.

2) La proporzione del solfuro può raggiungere il 100 % nelle seguenti condizioni: densità di corrente di 51 amp. per dmq. concentrazione dell'iposolfito del 20 %. temperatura di 50-60 gradi. In generale la formazione di solfuro è favorita da un'altra densità di corrente ([12]), limitatamente al punto in cui questa comincia a produrre una disgregazione meccanica dell'elettrodo ([13]) da una forte concentrazione di iposolfito, del 20 % ed anche più, compatibilmente colla solubilità del sale alle varie temperature, da una temperetura prossima ai 50°.

L'aggiunta di solfuro e carbonato alcalino ostacola la formazione del solfuro a vantaggio del solfosale.

3) La proporzione del solfosale può parimenti raggiungere la proporzione del 100 % nelle seguenti condizioni: densità di corrente 53 amp. per dmq., concentrazione del 20 % dell'iposolfito, più il 6 % di solfuro sodico, temperatura intorno ai 60°. In generale le condizioni che favoriscono la formazione del solfosale sono le seguenti:

bassa densità di corrente, compatibilmente colla possibilità di attacco del metallo (condizione non necessaria qualora si operi in presenza di solfuro o carbonato alcalino).

bassa concentrazione dell'iposolfito, se impiegato da solo, alta in caso contrario.

([12]) Questo fatto è in armonia colle ricerche sugli altri metalli. Per un preliminare indirizzc v. Coppadoro, Applicazioni elettrolitiche delle correnti alternate. Gazz. 36, II, 1 (1906). ([13]) Col 10 % di tiosolfato, alla temp. di 60° la disgregazione è sensibile con una densità di 76 amp. per Dmq.

temperatura inferiore ai 40° o superiore ai 70° in assenza di solfuro o carbonato, indifferente in caso contrario.

aggiunta di carbonato o meglio di solfuro alcalino; con entrambi s'ottiene tutto solfosale. Optimum, col primo 20 % di iposolfito e 6 % di carbonato; col secondo 20 % d'iposolfito e 6 % di solfuro. Aumentando la proporzione del solfuro, la percentuale del solfosale si mantiene massima, ma l'attacco totale del metallo diminuisce; col solo solfuro diviene bassissimo.

4) Il solfuro ottenuto è di composizione variabile e non sembra riferibile ad alcun composto definito. È probabile che, date le sue caratteristiche all'osservazione microscopica e l'analogia del modo stesso di formazione, debba avere ugual costituzione del chermes di antimonio.

5) I rendimenti di corrente sono molto bassi: nel caso più favorevole pel solfuro la resa è del 0,669 %; in quello migliore del solfosale 9,41 %.

L'illustre professore Carrara ha amorevolmente incorraggiato e consigliato queste ricerche; è mio dovere attestargli da queste pagine la nostra gratitudine.

Milano. — Istituto di elettrochimica e chimica fisica del R. Politecnico. Luglio 1923.

TOCCO G. e JACOB N. — Preparazione elettrolitica di solfuri e solfosali di stagno.

Uno di noi ha già studiata (¹) la formazione dei solfosali e dei solfuri di antimonio per elettrolisi di soluzioni di tiosolfato e di solfuro sodico in corrente alternata con elettrodi del metallo: proseguendo lo studio degli elementi dello stesso quinto gruppo del sistema periodico abbiamo ripetuto le medesime esperienze servendoci di elettrodi di stagno.

Alla memoria precedente rimandiamo per tutto ciò che riguarda la considerazione generale dei fenomeni dell'elettrolisi del tiosolfato e del solfuro sodico, sia in corrente alternata che in continua, e le condizioni delle esperienze (²). La maggiore difficoltà incontrata in quelle

(¹) Questa Gazzetta 54, 23. (²) In quelle che riferiamo abbiamo usata la corrente stradale di Pavia, con 125 volts e 42 periodi.

che elencheremo sta nell'analisi del precipitato, che potrebbe essere costituito da SnS, SnS_2, e stagno metallico disaggregato agli elettrodi. Tali componenti non sono separabili da nessun solvente sia acido che alcalino o salino (es. solfuro ammonico), comportandovisi ugualmente. La loro determinazione fu effettuata mediante un sistema di equazioni indeterminate, stabilite su dati analitici nel modo che segue.

Chiamando con P il precipitato da analizzare, e con x, y, z, rispettivamente le quantità di solfuro stannoso; solfuro stannico e metallo disgregato, si avrà intanto che:

$$x + y + z = P \quad (1).$$

Si scioglie poi il precipitato in HCl diluito e tiepido, determinando l'H_2S sviluppato, per gorgogliamento attraverso una soluzione titolata di iodio. Posto che una grammo molecola di SnS (gr. 151,07) sviluppa una grammol. di H_2S (34,086) e che una di solfuro stannico (183,14) ne sviluppa il doppio (68,172), avremo che le nostre quantità ne svolgeranno rispettivamente:

$$x\frac{34.086}{151.07} \quad \text{ed} \quad y\frac{68.172}{183.14}.$$

La quantità Q di H_2S determinata analiticamente soddisferà quindi la seguente equazione:

$$x\frac{34.086}{151.07} + y\frac{68.172}{183,14} = Q \quad (2).$$

Determinando infine lo stagno presente nella soluzione cloridrica (¹), si perviene, con un ragionamento analogo al precedente, a porre la equazione seguente, dove R è lo stagno totale:

$$x\frac{119.00}{151.07} + y\frac{119.00}{183.14} + z = R \quad (3)$$

Il sistema è perfettamente determinato.

Risultati delle esperienze:

(¹) Abbiamo seguito la via elettrolitica, in presenza di ossalato ammonico, col metodo di Claasen (Treadwell, 10ª, ediz. 1922-23, pp. 193; Classen, Anal. chem. durch. elektrol., 5ª ediz., pp. 155). Il metodo elettrolitico ci ha evitato lunghi e penosi lavori di riduzione o di ossidazione a composti della stessa valenza, che sarebbero stati necessarii cogli altri procedimenti.

Tabella I. – Influenza della densità della corrente.

(Volume dell'elettrolita: 200 cc. — concentrazione: 10 % $Na_2S_2O_3$ — temperatura 50°).

Esperienza	Superficie degli elettrodi	Loro distanza	Durata della elettrolisi	Intensità		D_{100}	Quantità di energia lanciata	Tensione	Perdita di peso agli elettrodi		Percentuale di tale perdita che compete				Stagno trasformato per ogni amp. ora			
				efficace	media				totale grammi	per ampère ora grammi	al Sn S %	al SnS_2 %	al solfosale %	al metallo disgregato %	a solfuro stannoso gm.	a solfuro stannico gm.	a solfosale gm.	a metallo disgregato gm.
	cm²	cm.	min.	amp.	amp.	amp.	amp. ora	volta										
I.	19.4	2.0	60	3.5	3.15	11.9	3.15	8.5	0.1425	0.04510	37.42	15.55	50.03	—	0.01687	0.00566	0.02256	—
II.	29.4	2.0	60	7.5	6.75	25.4	6.75	9.0	0.2842	0.04200	42.53	6.12	43.11	8.24	0.01793	0.00277	0.01820	0.00346
III.	14.6	2.0	60	7.5	6.75	51.2	6.75	>10	0,2569	0.03805	54.32	—	36.38	9.24	0.02069	—	0.01300	0.00447
IV.	11.2	2.0	60	8.5	7.65	76,3	7.65	>10	0.3655	0.04683	51.24	—	22.56	26.20	0.02317	—	0,01124	0.01228
V.	7.8	2.0	60	8.0	7.20	102.4	7.20	>10	0.4605	0.06101	44.37	—	19.91	35.72	0.02861	—	0.01240	0.02256
VI.	4.6	1.5	20	5.50	4.95	126.4	1.85	>10	0,1498	0.09231	24.42	—	10.70	64.88	0.02248	—	0.01275	0.04373

Tabella II. — INFLUENZA DELLA CONCENTRAZIONE DELL'ELETTROLITA *)
(Volume della soluz. 200 cc.; temperatura 50°).

Esperienza	Concentrazione del tiosolfato %	Elettrodi: loro superficie cm²	Elettrodi: loro distanza cm.	Durata della elettrolisi minuti	Intens.: efficace amp.	Intens.: medie amp.	D_{100} amp.	Quantità di corrente passata amp. ora	Tensione volta	Perdita di peso agli elettrodi: totale grammi	Perdita di peso agli elettrodi: per amp. ora grammi	Parte di tale perdita che compete: al solfuro stannoso %	al solfuro stannico %	al solfosale %	allo stagno disgregato %	Stagno trasformato per ogni ampère ora: a solfuro stannoso gm.	a solfuro stannico gm.	a solfosale gm.	a metallo disgregato gm.
VII.	1	6.1	1	20	3.0	2.7	49.01	0.90	>10	0.0411	0.0456	1.76	—	6.91	92 33	0 00080	0.00000	0.00315	0.04215
X.	5	6.0	1	20	3.0	2.7	49.40	0.90	>10	0.0394	0.0437	23.47	—	22.28	54.28	0.01027	0.00000	0.00973	0.02375
XI.	10	14.6	2	60	7.5	6.7	51.25	6.75	>10	0.2569	0.0380	54.38	—	36.38	9.24	0.02070	0.00000	0.01384	0.00291
XII.	20	14.8	2	60	8.0	7.2	53.99	7.20	8.0	0.1928	0.0267	83.39	—	13.49	3.12	0.02232	0.00000	0.00361	0.00083

Tabella III. — INFLUENZA DELLA TEMPERATURA DEL BAGNO.
(Volume dell'elettrolita: 200 cc.; conc. 10 % $Na_2S_2O_3$ — D_{100} = 50 amp.)

Esperienza	Temperatura gradi	Elettrodi: loro superficie cm²	Elettrodi: loro distanza cm	Durata della elettrolisi min.	Intensità: efficace amp.	Intensità: media amp.	D_{100} amp.	Quantità di corrente passata amp. ora	Tensione volta	Perdita di peso agli elettrodi: totale grammi	Perdita di peso agli elettrodi: per amp. ora grammi	Parte di tale perdita che compete: al solfuro stannoso %	al solfuro stannico %	al solfosale %	al metallo disgregato %	Stagno trasformato per ogni ampère ora: a solfuro stannoso gm.	a solfuro stannico gm.	a solfosale gm.	a metallo disgregato gm.
XIII.	10	4.0	1	20	2.0	1.80	50.0	0.60	>10	0.6027	1.0145	6.48	—	11.16	82.36	0.06574	—	0.11322	0.83560
XIV.	50	14.6	2	60	7.5	6.75	50.0	6.75	>10	0.2569	0.0380	54.36	—	36.40	9.24	0.02068	—	0.01385	0 00351
XV.	100	14.6	5	60	8.0	7.20	50.0	7.20	>10	0.2839	0.0397	56.13	—	31.31	12.56	0.02228	—	0.01243	0.00199

*) Le conc[illegible] e le esperienze vengono inserit[illegible]

Tabella IV. – INFLUENZA DELL'AGGIUNTA DI CARBONATO SODICO.

(Volume dell'elettrolita: 200 cc.)

Esperienza	Concentr. del tiosolfato %	Concentr. del carbonato %	Elettrodi loro superficie cm²	Elettrodi loro distanza cm	Intensità efficace amp.	Intensità media amp.	D_{100} amp.	Durata della elettrolisi min.	Quantità di corrente passata amp. ora	Tensione volta	Temperatura gradi	Perdita di peso degli elettrodi totale grammi	Perdita di peso degli elettrodi per amp. ora grammi	Perdita di tale peso che compete al solfuro stannoso %	Perdita di tale peso che compete al solfuro stannico %	Perdita di tale peso che compete al solfosale %	Perdita di tale peso che compete disgregato gm.	Stagno per ampère ora passato a solfuro stannoso gm.	Stagno per ampère ora passato a solfuro stannico gm.	Stagno per ampère ora passato a solfosale gm.	Stagno per ampère ora disgregato gm.
XI.	10	—	14.6	2.0	7.5	6.7	51.2	60	6.75	>10	50	0.2569	0.0380	54.38	—	36.38	9.24	0.02070	—	0.01384	0.00291
XVII.	10	2	10.0	2.0	5.0	4.5	50.0	60	4.5	>10	50	1.3842	0.3078	8.94	—	91.06	—	0.02750	—	0.27910	—
XVIII	10	10	9.7	2.0	5.0	4.5	50.0	60	4.5	>10	50	0.1327	0.02948	2.69	—	97.31	—	0.00080	—	0.02870	—
XII.	20	—	14.8	2.0	8.0	7.2	51.0	60	7.20	8.0	50	0.1928	0.02670	83.39	—	13.49	3.12	0.02232	—	0.00361	0.00083
XIX.	20	2	14.7	2.0	8.0	7.2	50.0	60	7.2	>10	50	0.7201	0.10000	29.06	—	65.82	5.12	0.02906	—	0.06582	0.00512
XX.	20	5	14.7	2.0	8.0	7.2	50.0	60	7.2	>10	50	1.0258	0.14245	12.57	—	81.77	2.66	0.01791	—	0.12019	0.00379

Tabella V. – Influenza dell'aggiunta di solfuro sodico.

Volume della soluzione: 200 cc.; temperatura: 50°; durata di ogni elettrolisi: 60'.

Esperienza	Concentr. del tiosolfato %	Concentr. del solfuro %	Elettrodi loro superfice cm.	Elettrodi loro distanza cm.	Intensità efficace amp.	Intensità media amp.	D_{100} amp.	Quantità di corrente passata amp. ora	Tensione volta	Perdita di peso agli elettrodi totale grammi	Perdita di peso agli elettrodi per amp. ora grammi	Parte di tale perdita che competa al solfuro stannoso %	Parte di tale perdita che competa al solfuro stannico %	Parte di tale perdita che competa al solfosale %	Parte di tale perdita che competa al metallo disgregato %	Stagno per ogni ampère ora passato a solfuro stannoso gm.	Stagno per ogni ampère ora passato a solfuro stannico gm.	Stagno per ogni ampère ora passato a solfosale gm.	Stagno per ogni ampère ora disgregato gm.
XI.	10 %	—	14.6	2	7.5	6.7	51.2	6.75	> 10	0.2569	0.03840	54.38	—	36.38	3.21	0.02070	—	0.01384	0.00291
XXI.	10 %	1	19.4	2	8.5	7.65	43.7	7.65	9.5	1.3086	0.17105	21.00	—	75.21	—	0.03592	--	0.12864	0.00648
XXII.	10 %	5	18.9	2	8.5	7.65	50.0	7.65	9.0	2.7107	0.35303	12.28	—	87.72	—	0.04335	—	0.30968	—
XXIII.	10 %	10	14 6	1	7.9	6.30	47.8	6.30	8.0	1.6279	0.25840	40.33	—	59.67	—	0.10421	—	0.15418	—
XXIV.	0	10	19.7	1	9.0	8.10	45.7	8.10	8.5	0.4656	0.05711	28.1	—	38.54	33.46	0.01607	—	0.02212	0.01920

CONCLUSIONI:

1. Per elettrolisi di soluzioni di tiosolfato (iposolfito) sodico con elettrodi di stagno in corrente alternata si formano i solfuri ed i solfosali del metallo in proporzioni variabili colle condizioni di lavoro; mai sali di acidi dello stagno o solfati dello stesso metallo.

2. La percentuale del solfuro può raggiungere l'83,39 % nelle condizioni seguenti: densità di corrente di 54 amp., per dmq.; temperatura di circa 50°, concentrazione dell'iposolfito sodico del 20 %.

Il solfosale può invece raggiungere l'87.72 % qualora si operi con una densità di corrente di 45 amp., una temper. di 50°, una concentrazione di iposolfito del 10 %, addizionato del 5 % di solfuro sodico.

In generale, influiscono favorevolmente sulla formazione del solfuro un'alta densità di corrente, limitatamente al punto in cui la corrente comincia a produrre una disaggregazione meccanica dell'elettrodo; da una concentrazione molto alta dell'elettrolita, da una temperatura molto alta magari dell'ebollizione. L'aggiunta di solfuro sodico o di carbonato ostacola la formazione di solfuro a vantaggio del solfosale.

Le condizioni invece che favoriscono la formazione del solfosale sono: densità di corrente molto bassa, compatibilmente colla suscettibilità del metallo ad essere attaccato, concentrazione dell'elettrolita del 10 %: prima l'attacco del metallo è scarsissimo, dopo prevale il solfuro; temperatura intorno ai cinquanta gradi, per ragioni analoghe; aggiunta di carbonato sodico (10 %) e sopratutto di solfuro sodico (5 per cento).

4. Il solfuro che si forma è quasi sempre quello stannoso; soltanto ad intensità assai basse si forma lo stannico, cogli scarsissimi rendimenti relativi al minor attacco del metallo in quelle condizioni.

5. I rendimenti sono assai scarsi. Nel caso più favorevole del solfuro la resa è dell'I,34 %, (1) in quello più favorevole pel solfosale del 29,89 %.

6. Confrontando il comportamento dello stagno con quello dell'antimonio in analoghe condizioni si nota sopratutto una maggiore possibilità del metallo ad essere attaccato, che si palesa nella maggiore resa della corrente e nella facilità colla quale viene disaggregato da correnti anche poco intense e l'impossibilità di ottenere in condizioni adatte, tutto solfuro o tutto solfosale, come con quello avveniva.

Pavia. — Istituto di chimica generale della R. Università. Luglio 1923.

(1) Nel calcolo di questo rendimento non s'è tenuto conto dello stagno disgregato.

ZAMBONINI F. — Sul molibdato normale di torio $Th(MoO_4)_2$.

Alcuni anni or sono, io ho mostrato, con estese ricerche, che il cerio, il lantanio, il praseodimio, il neodimio e l'ittrio sono isomorfogeni col calcio, con lo stronzio, col bario e col piombo in molti composti [1]. Esclusi allora, provvisoriamente, dalle mie indagini il torio, ripromettendomi di dedicare uno studio particolare a questo elemento, che presenta uno speciale interesse. Non sono, infatti, punto chiarite, non solo le vere relazioni di isomorfismo tra i composti del torio e quelli degli elementi del gruppo del calcio, ma nemmeno quelle che intercedono, sempre dal punto di vista dell'isomorfismo, fra il torio ed i metalli delle terre rare. Il torio ed il cerio tetravalente sono certamente isomorfogeni, ma nulla di preciso si sa per quanto riguarda il torio, il cerio trivalente e gli altri metalli spiccatamente trivalenti, delle terre rare. Wyrouboff [2] ha trovato, è vero, che è possibile ottenere cristalli misti sia di silicotungstato di torio e di calcio $[(Th,Ca_2)W_{12}SiO_{40}.27H_2O]$, sia di silicotungstato di torio e di cerio trivalente $[(Ce_4,Th_3)(W_{12}SiO_{40})_3.81H_2O]$. Io ho osservato, però, nel mio lavoro ricordato, che i silicotungstati studiati dal Wyrouboff sono, senza dubbio, interessantissimi, ma non si prestano per definire esattamente le relazioni di isomorfismo degli elementi nei loro composti, perchè è certo che la loro forma cristallina è determinata sopratutto dall'anione e dall'acqua, che insieme rappresentano più del 90 °/₀ in peso. Apparivano, perciò, molto opportune delle ricerche su composti costituiti da pochi atomi, dai quali era sperabile di poter giungere a conclusioni sicure.

Le nuove esperienze sono appena iniziate, e richiederanno non poco tempo per essere portate a compimento. Reputo, però, opportuno, comunicare fino da ora alcuni risultati ottenuti nello studio del molibdato di torio normale, che, mentre valgono a far conoscere con qualche particolare questo composto, presentano anche un certo interesse per la contesa sorta di recente tra gli scopritori dell'elemento 72.

Il molibdato di torio normale non sembra sia stato preparato e studiato in modo completo. J. J. Chydenius [3], a proposito del molibdato di torio (non è detto se normale o no), riferisce semplicemente che è un precipitato bianco, fioccoso, solubile in acido cloridrico. Anche nei

[1] Sulle soluzioni solide dei composti di calcio, stronzio, bario e piombo con quelli delle « terre rare », ecc. (Rivista ital. di miner. 1915, voi. 45-46). [2] Nouvelles recherches sur les silicotungstates. Bull. soc. franc. de minér., (1905), 28, 201. [3] Jahresbericht über die Fortschritte der chemie ecc., für (1863), 197.

trattati recenti, come quello dell'Abegg, è riportato soltanto [1] che i sali di torio vengono precipitati dai molibdati e dai tungstati.

Io ho preparato il molibdato normale di torio anidro, cristallizzato, fondendo il cloruro di torio, parzialmente disidratato, con eccesso di molibdato di sodio anidro.

In una prima esperienza, una mescolanza intima di 12 gr. Na_2MoO_4 e 4 gr. $ThCl_4 . xH_2O$ fu introdotta in un forno elettrico, che aveva già raggiunto la temperatura di 800°, e mantenuta, poi, un'ora a 1100°. Il prodotto della fusione non si presentava omogeneo: la parte superiore si componeva di grandi lamine incolore (se esili) di Na_2MoO_4, e la inferiore, invece, era grigiastra, ricca di piccole cavità miarolitiche, e tutta costellata di minutissimi cristallini. Lisciviando con acqua questa porzione inferiore, si ottenne una polvere bianca, cristallina, pesante, che alla lente si riconobbe costituita da minutissimi cristallini bipiramidali. Si ebbero **2** gr. di cristalli.

In una seconda esperienza, si aumentò la proporzione del cloruro di torio. Un miscuglio di 12 gr. Na_2MoO_4 e 6 gr. $ThCl_4 . xH_2O$ fu messo nel forno a 900°, si riscaldò fino a 1180° e si tenne, quindi, un'ora a 1150°. Il risultato fu lo stesso che nella prima esperienza: i cristallini, però, erano più nitidi e più abbondanti (3, 7 gr.). Da altre esperienze si ottenne sempre lo stesso prodotto.

Il composto, così preparato, è risultato, all'analisi, costituito soltanto da torio e molibdeno, oltre, naturalmente, all'ossigeno:

gr. 0,5874 dettero gr. 0,2810 ThO_2 = 48,0 %;

gr. 1,1454 di un'altra preparazione, meno pura, dettero gr. 0,5548 ThO_2 = 48,4 %.

La formula $Th(MoO_4)_2$ richiede ThO_2 = 47,8 %.

I cristallini di molibdato di torio sono molto piccoli, tanto che i più grandi non superano 0,2 mm. nella loro maggiore dimensione. Frequenti sono i gruppi di cristallini: alcuni, anzi, dei cristalli più grandi al goniometro, risultano composti di molti minuti cristallini, talvolta in posizione perfettamente parallela; altre volte, invece, le associazioni sono irregolari. Ad ogni modo, è stato possibile eseguire delle buone misure.

I cristallini di molibdato di torio appartengono al *sistema tetragonale*:

$$a : c = 1 : 0,73565.$$

Forme osservate: $c\{001\}$, $p\{111\}$ $m\{110\}$,

[1] *Abegg's Handbuch* der anorg. chemie, III, 844. Il Barbieri ha preparato recentemente dei toriomolibdati complessi (Rend. Accad. Lincei, **22**, I. 781).

I cristalli presentano sovente la sola bipiramide {111}: spesso, però, questa è combinata al prisma {110}, le faccette del quale sono sempre molto esili, ma, in generale, un poco più estese nei cristalli della prima che non in quelli della seconda preparazione.

Ho osservato, poi, qualche piccolo cristallino microscopico, tabulare secondo la base, che presenta la combinazione {001} {111}. Riassumendo, si hanno, perciò, le tre combinazioni :

1) *p*; 2) *pm* (fig. 1). 3) c p (fig. 2).

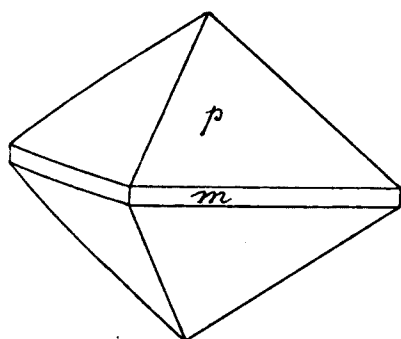
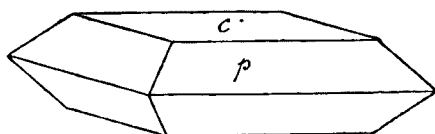



Fig. 2.

Fig. 1.

Spigoli misurati	Limiti delle misure	N	Media	Calc.
(111) : (11$\bar{1}$)	87° 11'-88° 17'	7	87° 42'	87° 44
(111) : (110)	43 28-44 9	8	43 51	43 52
(111) : ($\bar{1}$11)	61 7-61 47	10	61 18	*

Sfaldatura abbastanza nitida secondo la base.

Il molibdato di torio è otticamente uniassico, *positivo*, senza anomalie ottiche. La birifrangenza è discretamente forte.

Il peso specifico, determinato picnometricamente col toluolo, alla temperatura di 7°,5, è risultato uguale a 4,92. Poichè il peso molecolare è =552,1, il volume molecolare risulta di 112,2.

I risultati ottenuti presentano un notevole interesse, perchè dimostrano che il torio, nel molibdato normale, si allontana sensibilmente dai metalli delle terre rare propriamente dette. Infatti, dalle mie ricerche ricordate, risulta che Ce···, La, Pr, Y dànno dei molibdati normali, i quali posseggono tutti una fase tetragonale, corrispondente a quella dei molibdati di Ca, Sr, Ba, Pb. Ora, il molibdato di torio cristallizza

pure nel sistema tetragonale, ma l'unica bipiramide osservata nei suoi cristalli non corrisponde a quella caratteristica dei molibdati alcalino terrosi e di Ce···, La, Nd, Pr, Y, ma è, però, con essa in relazione semplice. E' facile vedere, infatti, che la bipiramide del molibdato di torio, riferita alla croce assiale dei molibdati dei metalli delle terre rare, assumerebbe il simbolo {112}. Il valore trovato per *c* nel molibdato di torio è all'incirca la metà di quelli che competono ai molibdati dei metalli delle terre rare e del gruppo del calcio, come risulta dalla tabella seguente:

	a : *c*
$CaMoO_4$	1 : 1,5513
$SrMoO_4$	1 : 1,5738
$BaMoO_4$	1 : 1,6232
$PbMoO_4$	1 : 1,5777
$Y_2(MoO_4)_3$	1 : 1,5422
$La_2(MoO_4)_3$	1 : 1,5504
$Ce_2(MoO_4)_3$	1 : 1,5624
$Pr_2(MoO_4)_3$	1 : 1,5439
$Nd_2(MoO_4)_3$	1 : 1,5480
$Th(MoO_4)_2$	1 : 1:4713 (*a* : 2*c*).

Come si vede, anche raddoppiando *c*, il composto di torio si allontana nettamente da tutti gli altri composti dei metalli rari. Mentre gli angoli omologhi in questi ultimi sono sempre vicinissimi (ed altrettanto accade per i molibdati di Ca, Sr, Ba, Pb), rispetto al molibdato di torio si hanno differenze considerevoli, che per l'angolo $(112):(11\bar{2})$ arrivano ad oltre 3°:

	$Ce_2(MoO_4)_3$	$La_2(MoO_4)_3$	$Nd_2(MoO_4)_3$	$Pr_2(MoO_4)_3$	$Y_2(MoO_4)_3$	$Th(MoO_4)_2$
$(112):(11\bar{2})$ =	84° 18′	84° 44 ½′	84° 50′	84° 59′	85° 2 ½′	87° 42′.

Le differenze che passano fra gli angoli omologhi dei cristalli di molibdato di torio e degli altri molibdati su indicati non superano quelle che talvolta si osservano fra sostanze sicuramente isomorfe. E' da notare, però, che, nel nostro caso, un indizio sicuro di una diversità notevole di struttura cristallina si ha nel fatto che l'unica bipiramide trovata nei cristalli di molibdato di torio non è stata mai osservata in quelli dei molibdati di Ca, Sr, Ba, Pb, Ce···, La, Pr, Nd preparati allo stesso modo: sicchè la presenza, nei cristalli, di bipiramidi diverse non può in alcun modo ascriversi a condizioni di formazione

differenti, che, come è noto, possono determinare la comparsa o l'assenza di determinate forme cristalline.

Anche nei cristalli naturali dei tungstati e molibdati tetragonali di Ca e di Pb la bipiramide {112} o non si conosce affatto, come nella wulfenite, o è molto rara e, quando si rinviene, del tutto subordinata (scheelite, stolzite).

Certamente, le relazioni che passano fra i cristalli di molibdato di torio e quelli degli altri molibdati ricordati sono assai interessanti, e meritano di essere approfondite con degli studi röntgenografici, che spero di poter eseguire fra breve.

E' notevole che, per quel che riguarda la sfaldatura. il molibdato di torio si accorda perfettamente con quelli di Ca, Sr, Ba, Pb, $Ce^{\cdots}$, La, Pr, Nd: in tutti questi composti si ha, infatti, sfaldatura più o meno distinta secondo la base. Il segno della birifrangenza è positivo, come nel molibdato di ittrio, mentre è negativo in tutti gli altri molibdati di terre rare da me studiati.

Si è visto che il volume molecolare del molibdato di torio è =112,2. Io ho trovato che il volume molecolare dei molibdati dei metalli delle terre rare è all'incirca triplo di quello dei molibdati di Ca e Pb. Assumendo formule equivalenti, con $^2/_3$ $R^{\cdots}$ ovvero con $3R^{\cdot\cdot}$, i volumi molecolari dei molibdati di Ce, La, Pr, Nd diventano pressochè identici a quelli dei molibdati di Ca e Pb. Il molibdato di torio andrà comparato da un lato ai composti $R^{\cdot\cdot}MoO_4$, dall'altro a quelli $R^{\cdots}_2(MoO_4)_3$, tenendo conto che $^1/_2$ Th è equivalente a $R^{\cdot\cdot}$ e $^3/_2$ Th a $2R^{\cdots}$. Avremo allora:

	V		V
$CaMoO_4$	47,1	$Y_2(MoO_4)_3$	137,4
$PbMoO_4$	53,9	$Nd_2(MoO_4)_3$	149,5
$(^1/_2Th)MoO_4$	56,1	$Ce_2(MoO_4)_3$	151,2
		$Pr_2(MoO_4)_3$	157,3
		$La_2(MoO_4)_3$	158,9
		$^3/_2Th(MoO_4)_3$	168,3

Come si vede, assumendo formule corrispondenti, il volume del molibdato di torio risulta molto prossimo, sia a quelli dei molibdati dei metalli alcalino terrosi, sia a quelli dei molibdati dei metalli delle terre rare. Le differenze sono dell'ordine di grandezza di quelle che si osservano fra coppie di sostanze tipicamente isomorfe (5).

(5) $100 \frac{V-V_1}{V_1}$ è = 19 per la coppia $(^1/_2 Th)MoO_4$—$CaMoO_4$, = 23 per $(^3/_2Th)(MoO_4)_3$—$Y_2(MoO_4)_3$; = 6 per $(^3/_2Th)(MoO_4)_3$—$La_2(MoO_4)_3$. (Con V e V_1 sono indicati i volumi molecolari rispettivi dei componenti ogni singola coppia: $V>V_1$).

Appariva, perciò, possibile l'esistenza di cristalli misti nei quali il torio sostituisse come vicariante sia gli elementi del gruppo del calcio, sia quelli delle terre rare. Qui riferirò soltanto sui risultati ottenuti con i molibdati di cerio (ceroso) e di torio.

Gr. 12 di molibdato anidro di sodio furono mescolati intimamente con 3 gr. di cloruro di cerio e 3 gr. di cloruro di torio. Il miscuglio fu portato a 1280°, dopo essere stato messo nel forno elettrico che aveva già una temperatura di 900°, e fu tenuto un'ora fra 1200° e 1280°. Si è lasciato, poi, lentamente raffreddare. Per lisciviazione si sono ottenuti circa 5 gr. di nitidissimi cristallini, evidentemente di due tipi. Uno era costituito da cristallini minutissimi, con la forma cristallina del molibdato di torio, però di colore giallo canarino assai pallido, ma molto netto. All'altro tipo appartenevano dei cristallini più grandi, di colore rosso aranciato, con la forma del molibdato ceroso.

I primi sono molto piccoli, tanto che i più grandi, isolati, non misurano che mm, 0,05 nella loro maggiore dimensione. Anche il loro contenuto in cerio è tenue: ascende soltanto a circa 1 °/₀ di $Ce_2(MoO_4)_3$. I cristalli del tipo del molibdato ceroso misurano anche 0,5 mm. nella direzione dell'asse verticale e presentano le solite caratteristiche dei cristalli del composto puro, già da me ampiamente descritte nella Memoria ricordata. Il loro colore appare lievemente più pallido. Sono abbastanza ricchi in torio: contengono, infatti, 6,3 °/₀ $Tb(MoO_4)_2$. La separazione del torio dal cerio fu fatta per mezzo del perossido di idrogeno, con tutte le cautele suggerite dagli specialisti.

I due molibdati di cerio ceroso e di torio presentano, perciò, una scambievole miscibilità allo stato solido, più estesa dalla parte del molibdato ceroso.

Le osservazioni ora riferite sui cristalli misti di molibdato di torio e di molibdato ceroso gettano qualche luce sulla polemica, che dura da alcuni mesi, fra G. Urbain e A. Dauviliier da un lato, D. Coster e G. v. Hevesy dall'altro intorno all'elemento 72. Sull'identità dell'elemento osservato da Dauvillier nel miscuglio delle terre rare contenente il celzio primitivo di Urbain, con quello riscontrato alcuni mesi più tardi da Coster e Hevesy in alcuni minerali zirconiferi, non può cadere dubbio, perchè Dauvillier ha dimostrato che le righe da lui descritte si sovrappongono a quelle che si ottengono dagli zirconi mediante la spettroscopia con i raggi X.

Dauvillier ha scoperto l'elemento 72 nei miscugli di terre ittriche ricchi in quell'elemento che Urbain, nel 1911, aveva chiamato celzio, e che ora, dopo le ricerche di H. M. Hansen e S. Werner, si può affermare non fosse, essenzialmente, altro se non lutezio. Coster e Hevesy,

fondandosi sul fatto che, secondo Bohr, l'elemento 72 deve essere un omologo superiore del zirconio, e, quindi, tetravalente, negarono che le righe osservate da Dauvillier potessero appartenere all'elemento 72, essendo state osservate in un miscuglio di terre rare, trivalenti. Urbain e Dauvillier hanno risposto che le terre rare ittriche si trovano spesso negli zirconi; che « i minerali delle terre rare contengono elementi di ogni specie » ; che anche il torio, tetravalente, accompagna sempre le terre rare trivalenti dei minerali. Le osservazioni di Urbain ricevono una piena conferma dai miei risultati sperimentali, avendo io dimostrato che il torio ed il cerio possono sostituirsi isomorficamente, sia pure in proporzioni molto limitate, in composti semplicissimi quali i oro molibdati normali. Se l'elemento 72 è davvero tetravalente, come pensano Coster e Hevesy in base alla teoria di Bohr, esso può benissimo trovarsi insieme colle terre rare trivalenti, e non allo stato di miscuglio, ma bensi di elemento vicariante [6].

Coster e Hevesy ritengono molto probabile che lo zirconio ordinario contenga almeno da 0,01 a 0,1 % dell'elemento 72, e soggiungono: « Especially the letter circumstance proves that the element 72 is chemically homologous to zirconiun ».

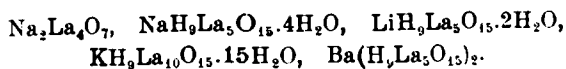
Questa conclusione non può dirsi autorizzata, se si tiene conto delle mie ricerche sulle terre rare. Io ho mostrato, nel presente scritto, che $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ e $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ possono sostituirsi isomorficamente: dal mio lavoro precedente già citato, emerge chiara la prova che $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$, $La^{\cdot\cdot\cdot}$, Pr, $Nd^{\cdot\cdot\cdot}$ sono in alto grado isomorfogeni con $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$. Dalla sostituzione isomorfa di elementi non può, perciò, nulla dedursi circa la loro omologia chimica. Nè è lecito trarre conclusioni di grande portata dal fatto che un dato elemento si trova sempre associato ad un altro in certi minerali. Scheeliti ed apatiti contengono sempre traccie e, qualche volta (specie le apatiti), anche alcuni per cento di metalli del gruppo del cerio e dell'ittrio: non sarebbe davvero un'idea felice quella di considerare questo fatto come una prova che i metalli trivalenti delle terre rare sono chimicamente omologhi col calcio.

Napoli. — Istituto di chimica generale della R. Università. Luglio 1923.

(6) Questa osservazione è interessante, perchè i minerali delle terre rare, per lo più hanno subito profonde trasformazioni, sono eterogenei, sicchè il contenere essi elementi di ogni specie, come dice Urbain, non prova affatto che quegli elementi sieno vicarianti.

ZAMBONINI F. e CAROBBI G. — Sul lantanati di Baskerville e Catlett.

Quasi venti anni or sono, Charles Baskerville e George F. Catlett ([1]) in un loro interessante lavoro hanno fatto conoscere alcuni composti, fino allora sconosciuti, rispondenti alle formule seguenti:

$$Na_2La_4O_7, \quad NaH_9La_5O_{15}.4H_2O, \quad LiH_9La_5O_{15}.2H_2O,$$
$$KH_9La_{10}O_{15}.15H_2O, \quad Ba(H_9La_5O_{15})_2.$$

I due chimici americani, che erano stati guidati nelle loro ricerche dalla «somiglianza del lantanio all'alluminio», considerarono i corpi da loro preparati come dei lantanati, analoghi agli alluminati, e chiamarono tetralantanato il composto $Na_2La_4O_7$, del quale misero in evidenza la somiglianza col ben noto composto corrispondente del boro, metalantanati o polimetalantanati gli altri.

Ora, un esame un poco approfondito della Memoria di Baskerville e di Catlett permette di constatare facilmente, che le basi teoriche e sperimentali del loro lavoro sono assai deboli, e tali da legittimare serii dubbi sulla reale esistenza dei composti da loro descritti, o, per lo meno, sulla esattezza delle formule proposte.

La stessa idea direttrice dei due chimici americani «the resemblance of lanthanum to aluminum» non appare molto felice. Infatti, la somiglianza del lantanio all'alluminio è assai limitata, e quanto noi conosciamo intorno a questi due elementi non ci conduce, certo, a prevedere la esistenza di composti del lantanio corrispondenti agli alluminati.

E' vero che sia il lantanio che l'alluminio appartengono allo stesso gruppo, il terzo, del sistema periodico degli elementi, ma mentre l'alluminio è spiccatamente anfotero, il lantanio, d'accordo col fatto di essere uno degli elementi a peso atomico elevato del suo gruppo, ha proprietà basiche nettissime· Come è noto, i metalli delle terre rare rappresentano le basi più forti fra i metalli trivalenti, e l'ossido di lantanio, poi, è il più basico di tutte le terre rare.

Per quel che riguarda l'idrossido di lantanio infine, Versterberg ([2]) lo considera come una base di forza paragonabile a quella dell'idrossido di ammonio. Ci troviamo, perciò, di fronte a proprietà ben diverse

([1]) Contributions to the chemistry of the rare earths. Lanthanates. I. Amer. Chem. Soc., **26**, 75-80 (1904). ([2]) Z. anorg. chem., **94**, 371 (1916).

da quelle dell'alluminio, sicchè l'esistenza di lantanati corrispondenti agli alluminati non sembra molto verosimile.

Tutt'al più, siccome il lantanio, insieme agli altri elementi delle terre rare, è isomorfogeno con l'alluminio in alcuni composti complessi, come, per es,. l'ortite $(SiO_4)_3(Al,Fe,Ce, ecc.)_3(OH)Ca_2$ così potrebbe pensarsi alla possibilità di una sostituzione isomorfa, parziale, del lantanio all'alluminio degli alluminati.

Ad ogni modo, queste obbiezioni teoriche non avrebbero importanza, se i risultati sperimentali di Baskerville e di Catlett non prestassero il fianco a critiche fondate. I due chimici americani hanno preparato i loro lantanati con due metodi: fusione dell'ossido di lantanio con i carbonati alcalini e digestione prolungata dell'ossido con soluzioni concentrate di idrossidi alcalini a 100°. Per liberare il prodotto formatosi dal carbonato alcalino fu impiegata l'acqua, per gli idrossidi alcalini l'alcool ed una soluzione di cloruro di ammonio nel caso dell'idrossido di bario.

Ora è facile vedere che tali mezzi di purificazione non sono consigliabili.

E' ben noto, infatti, che i composti del lantanio sono fortemente idrolizzabili, sicchè è evidente, che, trattando con acqua il prodotto della reazione dell'ossido di lantanio col carbonato sodico, non si ottiene certamente il lantanato eventualmente formatosi, ma i prodotti insolubili della sua idrolisi. Nè il fatto che la sostanza indisciolta abbia aspetto cristallino basta a dimostrare che l'acqua non l'abbia decomposta: basterà ricordare, fra le molte adatte che si potrebbero menzionare, le belle esperienze di J. M. van Bemmelen e di E. A. Klobbie ([3]), dalle quali risulta che, fondendo ossido ferrico con carbonato e cloruro sodico si forma un composto $Na_2Fe_2O_4$; il quale, se si cerca di separarlo dai sali alcalini con acqua, si idrolizza completamente fino a ridursi ad ossido ferrico idrato, conservando la forma dei cristalli primitivi. Osservazioni analoghe possono farsi circa l'impiego dell'alcool, che, anche se adoperato anidro, doveva di necessità idratarsi, in contatto con le soluzioni acquose di idrossidi alcalini da eliminare. Quanto, poi, all'eliminazione del carbonato di litio mediante l'acido acetico al 5 %, gli autori non hanno affatto dimostrato che quell'acido non attaccasse il lantanato. Vi è ancora da osservare che tutti i prodotti ottenuti da Baskerville e da Catlett contenevano biossido di carbonio, che giungeva fino al 4,3 % nel lantanato di litio. Ora i due chimici americani hanno

([3]) Ueber das amorphe, wasserhaltige Eisenoxyd u. s. w. J. pr. Chem., **46**, 497 (1892).

ammesso senz'altro che quel biossido di carbonio fosse unito al lantanio sotto forma di carbonato anidro $La_2(CO_3)_3$, ipotesi puramente gratuita, e del tutto improbabile, sia perchè, in presenza di acqua, come è il caso dei preparati di Baskerville e Catlett, ci si aspetterebbe di trovare uno degli idrati del carbonato di lantanio, sia perchè nulla autorizza ad escludere la formazione di carbonati doppi di lantanio e dei metalli alcalini. Va, infine, ancora notato che non è data alcuna giustificazione del diverso ufficio assegnato ad una parte dell'acqua trovata nei metalantanati idrati, sicchè le formule proposte appaiono del tutto arbitrarie.

In tale stato di cose, ci è sembrato assai opportuno il riprendere in esame i lantanati di Baskerville e di Catlett, in modo da giungere a stabilire con certezza se essi realmente esistono, e, in caso di risposta affermativa a questa prima questione, quale sia la loro vera formula. Un tale studio prometteva di condurre a risultati definitivi soltanto ricorrendo a mezzi più adatti di quelli adoperati da Baskerville e da Catlett per isolare i vari prodotti della reazione, ed assicurandosi, mediante l'esame microscopico, della omogeneità delle sostanze da sottoporre ad analisi.

Noi abbiamo cominciato le nostre ricerche, ripetendo le esperienze di Baskerville e di Catlett sulla formazione del tetralantanato di sodio $Na_2La_4O_7$. Abbiamo operato esattamente come i due chimici americani, mantenendo in fusione per tre ore, alla soffieria, in un crogiolo di platino, un miscuglio di due grammi di ossido di lantanio e di otto grammi di carbonato sodico. L'ossido di lantanio era stato preparato da un nitrato di lantanio esaidrato abbastanza puro, che conteneva soltanto tenuissime quantità di praseodimio e tracce appena di neodimio.

Il prodotto della fusione appariva cristallino: esaminato al microscopio, si vedeva nettamente una grande quantità di cristallini piccolissimi di carbonato sodico anidro, ben riconoscibili in base alle loro proprietà, riferite nell'interessante lavoro di F. E. Wright sull'applicazione dei metodi ottico cristallografici al riconoscimento dei composti chimici, sia mediante il confronto con preparati puri. Oltre, poi, a piccole quantità di prodotti non identificabili, si notavano, come risultato principale della reazione, numerosissimi cristallini tabulari, a contorno esagonale, che a nicol incrociati, in luce parallela, restavano perfettamente oscuri in qualunque azimut. In luce convergente, per la loro piccolezza, non si vedeva alcuna figura di interferenza. Per isolare i cristallini in questione, pensammo di ricorrere alla separazione mediante i liquidi pesanti. Era, infatti, inverosimile, che un eventuale lantanato formatosi avesse esattamente il peso specifico del carbonato di sodio anidro.

Il prodotto della fusione fu polverizzato finemente e messo nello ioduro di metilene successivamente diluito. Non fu possibile però, separare che una quantità piccolissima delle laminette esagonali abbastanza pure, e la causa di questo insuccesso risiede nelle dimensioni eccessivamente piccole di quei cristallini, nei quali la distanza fra due lati paralleli dell'esagono che ne forma il contorno varia per lo più, fra 0,7 e 1,1 centesimi di millimetro; mentre nei più piccoli si scende a soli 0,003 mm.

In qualche cristallino ecccezionalmente grande la distanza fra due lati paralleli dell'esagono base raggiunge 0,05 mm.

Date queste dimensioni, è evidente che è pressochè impossibile ottenere una polvere, nella quale quei cristallini siano liberi, privi di carbonato sodico aderente, sicchè la separazione coi liquidi pesanti deve necessariamente fallire, perchè, come è noto, per la sua riuscita occorre che le sostanze da separare siano isolate l'una dall'altra ed in granelli non troppo minuti.

Ad ogni modo, il materiale ottenuto mediante i liquidi pesanti si componeva essenzialmente di tavolette a contorno esagonale, alle quali aderiscono minute particole di carbonato sodico e di altri prodotti indecifrabili. Purificate ancora, le laminette sono state trattate con acido cloridrico diluito, al microscopio.

Si è, così, potuto assodare che lo svolgimento di biossido di carbonio avviene soltanto dalle sostanze attaccate ai cristallini, i quali si sciolgono senza effervescenza. Microchimicamente si è potuto anche accertare che la formazione di cristallini di fluosilicato sodico era tanto minore, quanto maggiore era la purezza delle tavolette esagonali. In base ai risultati accennati appariva assai probabile che queste ultime fossero costituite da ossido di lantanio cristallizzato. Questo composto è stato preparato molti anni fa da A. E. Nordenskjöld [4] in cristallini microscopici, che furono riferiti al sistema rombico: Groth [5], però, ha osservato, in base alle misure dello stesso Nordenskjöld, che essi sono, secondo ogni probabilità, trigonali, assai prossimi, per valori angolari, a quelli di Fe_2O_3, Cr_2O_3, Al_2O_3.

I cristalli da noi preparati sono sicuramente trigonali; anche con la lamina di gesso non si scorge, nei cristallini poggiati sulla base, la minima traccia di birifrangenza. Alcuni cristalli più nitidi permettono di stabilire che con la base non è combinato un romboedro ma, molto probabilmente, una bipiramide esagonale. Nei cristalli di Nordenskjöld

(4) Pogg. Ann., 46, 617 (1861). (5) Chemishe Krystallographie, I, 99; *Leipzig Verlag* Von *Wilhelm Engelman*, 1906.

si ha, appunto, la combinazione di un prisma esagono con una bipiramide esagonale, $\{31\bar{1}\}$ $(10\bar{1})$. Nei nostri preparati, la base ha sovente contorno esagonale regolarissimo, alle volte due lati paralleli sono più lunghi degli altri. In alcuni casi si ha contorno trigonale, con i lati alterni ugualmente lunghi, mentre di rado si ha contorno rombico.

I nostri cristalli hanno habitus tabulare secondo la base, mentre quelli di Nordenskjöld sono prismatici ([6]). La differenza non ha alcuna importanza, dipendendo, evidentemente, dalle condizioni di formazione. Nel lavoro ricordato di van Bemmelen e di Klobbie è appunto discusso a lungo il diverso abito dei cristalli di ossido ferrico, preparati in vari modi ed a differenti temperature. Ad ogni modo, noi abbiamo voluto preparare dell'ossido di lantanio cristallizzato, il che ci è stato facile, grazie alla cortesia del Prof. O. Scarpa, di Torino, il quale ha messo a disposizione di uno di noi uno dei suoi interessantissimi nuovi forni ad arco. Nel forno Scarpa, l'ossido di lantanio contenuto in un crogiolo di grafite, non solo fonde facilmente, ma rapidamente si evapora. Interrompendo dopo breve azione la corrente, dopo il raffreddamento del forno, si sono trovati, sul fondo del crogiolo, numerosi cristalli prismatici, molto allungati, incolori o lievemente grigiastri, che raggiungono anche una lunghezza di 5 mm.

Nessuno era terminato alle estremità dell'asse verticale.

Nella zona di allungamento non si sono osservate altre facce che quelle di un prisma esagonale. La direzione di allungamento è negativa: è notevole il fatto che anche Al_2O_3 e Fe_2O_3 sono otticamente negativi. I cristallini di ossido di lantanio da noi preparati tenuti in contatto con l'acqua, sia a caldo, che alla temperatura ordinaria, per qualche tempo, non subiscono modificazioni.

Essi si ritrovano, infatti, inalterati, quando si tratti con acqua, fino a sparizione della reazione alcalina nelle acque di lavaggio, il prodotto della fusione dell'ossido di lantanio col carbonato sodico. La sostanza bianca, pesante, cristallina, che rimane indisciolta, esaminata al microscopio (fig. 1), appare nettamente eterogenea. Si scorgono, infatti, benissimo, le tavolette esagonali descritte, e, poi, oltre a grumi torbidicci di indefinibile natura, dei fascetti allungati, i quali estinguono parallelamente alla direzione di allungamento, che è positiva. Dato il fatto che la sostanza indisciolta contiene, oltre al lantanio ed al sodio, biossido di carbonio ed acqua in quantità variabili entro limiti assai estesi,

([6]) Molti anni fa. *Högbom* (Bull. Soc. Chim. [2]. 42, 2 (1884) ha riferito di aver ottenuto l'ossido di didimio cristallizzato in forma di tavolette esagonali, ed aveva appunto fatto rimarcare l'importanza che questo fatto aveva per le relazioni fra i metalli delle terre rare e quelli trivalenti, come l'alluminio ed il ferro.

a seconda del trattamento fatto subire al prodotto della fusione ([7]), abbiamo pensato che gli aghetti birifrangenti ora descritti potessero essere formati da un carbonato doppio di lantanio e sodio.

Un composto di questo genere è stato descritto da R. Meyer ([8]), come una sostanza amorfa, gelatinosa di formula $2\,La_2(CO_3)_3.3Na_2CO_3.\,20H_2O$.

Ripreparando il composto nel modo indicato dal Meyer, abbiamo potuto constatare che esso, in realtà, non è amorfo, ma cristallino, e che si presenta in minutissimi aghetti birifrangenti, riuniti anche in fascetti, con le identiche proprietà di quelli sopra descritti ([9]).

Possiamo, perciò, concludere, che il lantanato $Na_2La_4O_7$, preparato secondo le indicazioni di Baskerville e Catlett, è un miscuglio di ossido

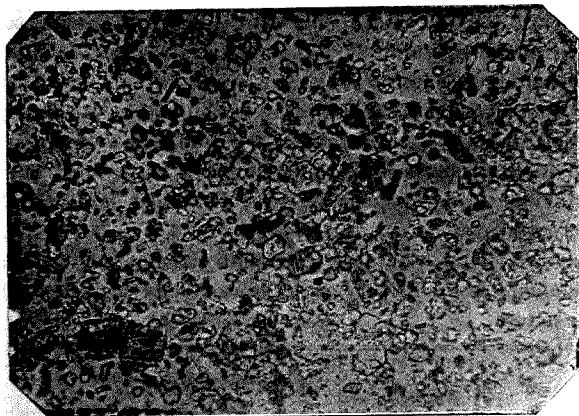



Fig. 1.

di lantanio, di sostanze indefinite, e del carbonato doppio $La_2(CO_3)_3.Na_2CO_3.12H_2O$, risultante, quest'ultimo, dall'azione dell'acqua sul prodotto della fusione dell'ossido di lantanio col carbonato sodico.

L'analisi di Baskerville e di Catlett: La_2O_3 88,00, Na_2O 8,00, CO_2 2,50, H_2O (per diff.) 1,50 non si accorda, però, con le nostre osservazioni, essendo troppo tenue la quantità di CO_2 da loro trovata, che non basta a trasformare in carbonato il sodio. Avendo lavorato esattamente nelle condizioni indicate dai due americani, non ci è possibile spiegare l'ana-

([7]) Noi abbiamo trovato una volta 76,55 % La_2O_3 e 3,93 % Na_2O, un'altra 81,67 % La_2O_3. *Baskerville* e *Catlett* nella sostanza seccata a 100° trovarono 88 % La_2O_3, 8 % Na_2O. A seconda dell'azione dell'acqua si giunge a risultati molto diversi

([8]) Z. Anorg. Chem., **41**, 97 (1904). ([9]) Dimostreremo, in un prossimo lavoro che il carbonato descritto da *R. J. Meyer* risponde in realtà alla formula: $La_2(CO_3)_3$ $Na_2CO_3.12H_2O$.

lisi di Baskerville e di Catlett che, o ammettendo qualche errore di trascrizione, ovvero che le esperienze sono state eseguite in maniera non precisata sufficientemente, sicchè non è possibile ripeterle esattamente.

Per togliere ogni dubbio intorno alla esattezza dei nostri risultati, abbiamo eseguite altre due esperienze. In una, il miscuglio di ossido di lantanio e di carbonato di sodio nelle proporzioni indicate da Baskerville e Catlett fu tenuto per tre ore in un forno elettrico, ad una temperatura di poco oscillante intorno ai 1200°, nell'altra, invece, il riscaldamento fu eseguito con una lampada Mecker, anzichè con la soffieria. Ma anche le due nuove esperienze non modificarono minimamente i risultati ottenuti con le altre. Esaminando al microscopio i prodotti delle fusioni, si sono osservate le solite tavolette esagonali, più minute nell'esperienza eseguita riscaldando con la lampada Mecker, più grandi e nitide in quella eseguita al forno elettrico a 1200°. In quest'ultima anzi, i cristallini a contorno esagonale erano più numerosi e più belli di quelli ottenuti colla soffieria. Anche variando le condizioni sperimentali e, specialmente, la temperatura, noi abbiamo ottenuto sempre lo stesso risultato, sicchè possiamo affermare con tutta certezza, che nelle condizioni indicate da Baskerville e da Catlett il lantanato $Na_2La_4O_7$ non si forma affatto.

Quanto agli altri « lantanati » descritti dai due studiosi americani, basta esaminare le analisi, riportate nella tabella seguente, per riconoscerne la natura.

	La_2O_3	Na_2O	Li_2O	K_2O	BaO	CO_2	H_2O
I. $NaH_9La_5O_{15}.4H_2O$ . . .	79,60	2,80	—	—	—	3,00	14,6
II. $LiH_9La_5O_{15}.2H_2O$ . . .	82,9	—	1,2	—	—	4,3	9,8 ins. 1,3
III. $KH_9La_{10}O_{15}.15H_2O$ . .	79,5	—	—	2.53	—	0,40	18,69
IV. $Ba(H_9La_5O_{15})_2$	75.95	—	—	—	6,05	2,8	14,9

Tutti questi pretesi composti sono stati ottenuti riscaldando ossido di lantanio con Na(OH), K(OH), Li(OH), Ba $(HO)_2$. Essi sono, evidentemente, dei miscugli di ossido e di idrossido di lantanio, con idrossido e carbonato di sodio, di litio, di potassio e di bario.

Nei composti I e II si deve essere formato anche carbonato di lantanio. E' possibile, poi, che fossero presenti dei carbonati doppi, ma è più probabile che la lunga disgregazione a bagno maria ne abbia determinato la decomposizione, anche se si erano in un primo tempo formati.

Napoli. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Luglio 1923.

ZAMBONINI F. e CAROBBI O. — Sui carbonati doppi di sodio e dei metalli del gruppo del cerio.

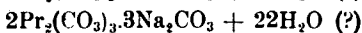
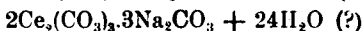
Quasi venti anni or sono, R. J. Meyer [1] ha pubblicato un lavoro molto interessante sui carbonati doppi formati dal sodio, dal potassio, dall'ammonio con alcuni dei metalli della cerite (lantanio, cerio, praseodimio, neodimio).

I carbonati doppi col potassio furono ottenuti dal Meyer e da Z. Hiller [2] nitidamente cristallini, e rispondevano alla formula generale $R_2(CO_3)_3.K_2CO_3 + 12H_2O$: quelli di ammonio invece, si separavano sotto forma di precipitati amorfi, che divenivano, però dopo breve tempo cristallini. La loro formula generale era $R_2(CO_3)_3(NH_4)_2CO_3 + 4H_2O$, salvo che nel caso del composto ceroso, che conteneva $6H_2O$.

Risultati meno soddisfacenti ottennero Meyer e Hiller precipitando soluzioni di sali dei metalli indicati con carbonato sodico. I carbonati doppi si presentarono sotto forma di precipitati pesanti gelatinosi, i quali anche restando in contatto per settimane con le acque madri, « kaum eine kristallinische Form erkennen lassen ».

Inoltre, essi si decomponevano con estrema facilità, tanto da rendere difficile l'ottenerli con composizione perfettamente costante. Meyer soggiunge che le analisi di questi composti si riferiscono, perciò, forse, a materiale non del tutto ineccepibile.

Le formule proposte sono le seguenti:

$$2La_2(CO_3)_3.3Na_2CO_3 + 20H_2O \ (?)$$
$$2Ce_2(CO_3)_3.3Na_2CO_3 + 24H_2O \ (?)$$
$$2Pr_2(CO_3)_3.3Na_2CO_3 + 22H_2O \ (?)$$
$$2Nd_2(CO_3)_3.3Na_2CO_3 + 22H_2O \ (?)$$

Come si vede, i carbonati doppi col sodio si differenzierebbero nettamente da quelli col potassio e con l'ammonio. Mentre, infatti, in questi ultimi il carbonato del metallo raro e quello di K o di NH_4 stanno ne rapporto molecolare 1:1, nel caso del sodio si avrebbe il rapporto 2:3.

(1) Z. anorg. allgem. chem., **41**, 97 (1904). (2) Il *Meyer* dice esplicitamente (l. cit., pag. 97, Nota 1) che la parte del lavoro su ricordato che ci interessa è, a prescindere da alcuni nuovi completamenti sperimentali, essenzialmente un sunto della dissertazione di *W. Hiller* « Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden ». Berlino 1904.

A proposito di altre nostre ricerche [3], abbiamo avuto bisogno di preparare il carbonato doppio di lantanio e sodio, e ci è stato facile il constatare che la descrizione di Meyer non era esatta.

Infatti, il precipitato formatosi per aggiunta di una soluzione satura a freddo di carbonato di sodio ad una di un sale di lantanio (noi abbiamo adoperato il nitrato), esaminato al microscopio appena separatosi, è risultato completamente cristallino, costituito da aghetti piccolissimi e minuti, è vero, ma assai nitidi. Non rispondeva, perciò, alla realtà l'affermazione di Meyer, che il precipitato gelatinoso non diventa cristallino nemmeno dopo essere rimasto in contatto per settimane con le acque madri: esso è cristallino, invece, fin dal primo momento della sua formazione. L'errore di Meyer è dovuto, evidentemente, al fatto che egli si è contentato dell'esame macroscopico del precipitato e del semplice aspetto esteriore, senza ricorrere all'indagine microscopica.

Data la constatata possibilità di ottenere i carbonati doppi di Meyer in fasi nettamente cristalline, appariva opportuno riprenderli nuovamente in esame, tanto più che i risultati analitici del Meyer non sempre erano in accordo soddisfacente con i valori teorici richiesti dalle formule da lui adottate, sicchè la reale esistenza di carbonati doppii col sodio nel rapporto 2:3, invece di quello più semplice 1:1 constatato nel caso del potassio ed in quello dell'ammonio, non poteva ritenersi posta fuori di ogni dubbio, tanto più che il Cleve [4] per il samario dà un carbonato doppio $Sm_2(CO)_3.Na_2Co_3.16H_2O$, appunto col rapporto 1:1.

Le nostre esperienze sono state eseguite precipitando le soluzioni dei nitrati di lantanio, cerio, praseodimio, neodimio e samario con soluzioni sature a freddo di carbonato sodico. Si ottengono dei precipitati voluminosi, i quali, in contatto delle acque madri, diminuiscono rapidamente di volume. I precipitati furono alle volte raccolti alla pompa appena formatisi, altre volte, invece, solo dopo che erano rimasti alcuni giorni in contatto del liquido dal quale si erano separati.

In ogni caso, furono sempre lavati con soluzioni diluite di carbonato sodico, delle quali si diminuiva successivamente la concentrazione.

Una purificazione completa dei composti riesce, naturalmente, impossibile, e non è nemmeno conveniente cercare di raggiungerla, perchè inevitabilmente si determinerebbe la decomposizione dei carbonati doppii.

(3) *Zambonini F.* e *Carobbi G.* Sui lantanati di Baskerwille e Catlett. Rend. acc. Lincei (1923). (4) Iahresbericht, 488 (1885). Per i carbonati doppi di samario e potassio e di samario e di ammonio, *Cleve* ha trovato le stesse formule date più tardi dal *Meyer* ai carbonati doppi formati dal La, dal Ce···, dal Pr, dal Nd.

Le analisi furono eseguite precipitando i metalli rari allo stato di ossalati e determinando il sodio nel liquido filtrato come solfato.

Per tutte le analisi si adoperò materiale secco all'aria, in equilibrio con l'umidità dell'ambiente ad una temperatura di circa 25°.

Una quantità notevole dell'acqua totale, circa la metà, è legata assai debolmente, e viene eliminata già sul cloruro di calcio.

L'altra metà, sfugge a 110°-120°: a questa temperatura è possibile ottenere la disidratazione completa qualora il riscaldamento sia prolungato e si provveda a rimuovere la polvere, che in seguito alla disidratazione si raggruma, mediante un filo di platino. Se non si opera così, a 110-120° rimangono ancora quantità variabili di acqua, oscillanti fra 0,40 e 1,42 °/₀ nelle diverse esperienze eseguite, e che non sono in alcuna relazione semplice con l'acqua totale.

I nostri risultati ci permettono di stabilire in modo definitivo che, operando nelle condizioni indicate dal Meyer, il lantanio, il cerio, il praseodimio, il neodimio ed il samario formano col sodio dei carbonati doppi rispondenti alla formula generale $R_2^{\cdots}(CO_3)_3.Na_2CO_3.12H_2O$. E' notevole il fatto, che questa formula è la stessa trovata dal Meyer per i carbonati doppi col potassio, e conferma quella data da Cleve per il carbonato doppio di samario e sodio $Sm_2(CO_3)_3.Na_2CO_3.16H_2O$, salvo che per il numero delle molecole di acqua di cristallizzazione, che nei nostri composti è più basso. Naturalmente, non intendiamo affatto di escludere, per il carbonato doppio di samario e sodio, l'esistenza anche di un idrato con $16H_2O$.

Va pure ricordato, ad ulteriore conferma della formula da noi stabilita, che anche il carbonato doppio di ittrio e di sodio presenta il rapporto 1:1 dei due carbonati costituenti: la sua formula è, infatti, $Y_2(CO_3)_3.Na_2CO_3\ 4H_2O$.

Nel suo lavoro, il Meyer sostiene, a nostro avviso giustamente, che nei carbonati da lui studiati i metalli del gruppo del cerio fanno parte di ioni complessi, come risulta dal fatto che le soluzioni dei carbonati di neodimio e di praseodimio posseggono uno spettro individuale, come notarano per i primi Muthmann e Stützel (¹). Appare, perciò, opportuno di scrivere le formule dei carbonati da noi preparati: $R^{\cdots}(CO_3)_2Na.6H_2O$. In tutte le nostre esperienze, abbiamo constatato che la precipitazione del lantanio, del cerio, del praseodimio, del neodimio e del samario avveniva quantitativamente.

Carbonato di lantanio e sodio $La(CO_3)_2Na.6H_2O$. Lo abbiamo preparato varie volte, ed abbiamo sempre ottenuto lo stesso prodotto, con

(¹) Ber., 32, 2653 (1899).

identiche proprietà, sia che lo si separasse subito dalle acque madri, sia che restasse in contatto con queste per alcune ore. Il precipitato apparentemente gelatinoso, spremuto alla pompa, esaminato al microscopio, si presenta formato da minutissimi sferoliti, con polarizzazione d'aggregato nitida, spesso si osservano bellissime croci nere, caratteristiche, che non si modificano ruotando il preparato. Se il precipitato rimane in contatto col liquido dal quale si è separato al miscroscopio risulta costituito da aghetti esilissimi, per lo più riuniti in fascetti paralleli od anche ipoparalleli con estinzione parallela alla direzione di allungamento, che è positiva. Si hanno anche gruppetti irregolari, che tendono a formare aggregati lamellari molto minuti.

Mentre Meyer, nelle sue esperienze, ha sempre versato la soluzione del sale di lantanio in quella del carbonato sodico, noi abbiamo, al contrario, aggiunto la soluzione del carbonato sodico a quella del lantanio o degli altri metalli rari. Non abbiamo, naturalmente mancato di assicurarci che, operando nell'uno o nell'altro modo, si arriva allo stesso, identico prodotto.

La composizione chimica trovata è in perfetto accordo con quella calcolata.

		La	Na	H_2O
	trov. %:	35,86;	6,20;	27,22.
per $La(CO_3)_2Na.6H_2O$	calc. :	35,63;	5,90;	27,71.

Meyer ha trovato La 35,28 e 35,40 %, Na 7,94 e 8,03: la sostanza da lui analizzata non era stata verosimilmente liberata del tutto dal carbonato di sodio. Del resto, lo stesso Meyer, a proposito del carbonato doppio di cerio e sodio, dopo aver notato le non trascurabili divergenze che esistono fra i risultati analitici ed i valori richiesti dalla formula da lui adottata, esprime il duplice dubbio che i carbonati doppi « amorfi » da lui descritti non sieno omogenei, e che il maggior contenuto in carbonato alcalino rispetto ai composti cristallizzati di potassio e di ammonio possa ascriversi a fenomeni di adsorbimento da parte dei precipitati amorfi. Questa ipotesi del Meyer appare verosimile, anche se i suoi precipitati non erano veramente amorfi, ma molto finemente cristallini, essendo noto che aggregati di cristallini di dimensioni piccolissime possono trattenere abbastanza saldamente, sia per imbibizione, che per vero e proprio adsorbimento, le acque madri.

Sotto questo punto di vista sono molto interessanti le osservazioni del Duclaux ([6]) sulla coagulazione del solfato di chinina.

Carbonato di cerio e sodio $Ce^{\cdots}(CO_3)_2Na.6H_2O$. Fu preparato come il sale precedente, aggiungendo una soluzione satura a freddo di carbo-

([6]) Annales de l'Institut Pasteur, 657 (1892).

noto sodico ad una di nitrato di cerio. Il precipitato formatosi fu subito spremuto e lavato alla pompa come si è detto. Esso è perfettamente identico, per aspetto e proprietà ottiche, al composto di lantanio già descritto.

Appena separatosi, appare costituito da piccolissimi sferoliti con nitidissima polarizzazione d'aggregato e magnifiche croci nere. Il precipitato rimasto in contatto con le acqui madri è, invece, formato da aghi riuniti, come nel caso del lantanio, in fascetti ed in aggregati lamellari. Gli aghetti presentano estinzione parallela alla direzione di allungamento, che è positiva.

Di questo composto, Meyer dice che dopo lungo stare, presenta un tenue indizio di struttura cristallina.

L'analisi ha dato valori in perfetto accordo con la formula suindicata.

	trov. %:	Ce 36,04;	Na 5,94;	H_2O 27.54.
per $Ce(CO_3)_2Na.6H_2O$	calc. :	35,84;	5,88;	27,62.

Carbonato di praseodimio e sodio $Pr(CO_3)_2Na.6H_2O$. Fu preparato mediante una soluzione di nitrato di praseodimio, ottenuta partendo da un ossido assai puro Pr_4O_7, che uno di noi ebbe in dono, tempo addietro, dal Prof. W. Prandtl, grazie all'intercessione del Prof. von Groth.

Anche di questo carbonato doppio, Meyer dice che non lascia riconoscere forme cristalline nemmeno dopo lungo riposo in contatto con le aque madri. Quello da noi preparato rimase appunto parecchi giorni in contatto con la soluzione dalla quale si era separato: dopo raccolto, lavato e seccato all'aria, appariva come una polvere di colore verdolino-pallidissimo, che aveva già macroscopicamente aspetto cristallino, che poteva paragonarsi a quello di lamelle minutissime di acido borico, salvo s'intende, per il colore. Al microscopio si vede chiaramente, però, che quelle lamelle non rappresentano altro che degli aggregati complicati. qualche volta con polarizzazione d'aggregato abbastanza nitida. Più di rado che nel composto corrispondente di lantanio e di neodimio si hanno delle associazioni più semplici, costituite da aghetti ben discernibili, riuniti in gruppi paralleli od ipoparalleli ovvero anche fogliacei: questi ultimi segnano il passaggio agli aggregati lamellari descritti, e presentano estinzione ondulosa. Gli aghetti distinti possiedono i soliti caratteri: estinzione parallelamente alla direzione di allungamento, che è positiva.

L'analisi fu eseguita su gr. 0,1 di sostanza: i risultati ottenuti vanno, salvo che per il sodio, del quale si è trovato un leggero eccesso, facilmente spiegabile, sufficientemente d'accordo con la formula adottata.

	trov. %:	Pr 36,29;	Na 6,00;	H_2O 27,04.
per $Pr(CO_3)_2Na.6H_2O$	calc. :	35,94;	5,87;	27,58.

Carbonato di neodimio e sodio $Nd(CO_3)_2Na.6H_2O$. Secco all'aria, questo composto si presenta come una polvere di colore lilà-chiaro.

Al microscopio appare distintamente cristallina, composta di aggregati di aghetti paralleli ovvero subparalleli od anche a covoni o fogliacei. I cristallini aghiformi che li costituiscono, quando si rinvengono isolati, il che accade di frequente, sono assai nitidi. Presentano, al solito, estinzione parallela allungamento, che è positiva. In genere, non superano 0,02 mm. di lunghezza: raramente arrivano a 0,03 mm.

Gli aggregati mostrano talvolta polarizzazione d'aggregato abbastanza netta, con la croce caratteristica che si sdoppia ruotando il preparato. Anche di questo composto Meyer dice che è amorfo. Lo stesso Meyer asserisce che si distingue dal sale analogo di praseodimio, per essere un poco solubile in eccesso della soluzione satura di carbonato sodico. In realtà, questa solubilità è minima. Noi abbiamo sbattuto del carbonato doppio di praseodimio e sodio con una soluziane di carbonato sodico satura a freddo. Il liquido filtrato dopo alcune ore dava allo spettroscopio, esaminato sotto lo spessore di 15 cm., un accenno quasi invisibile della banda di assorbimento caratteristica del neodimio nel giallo. L'analisi ha dato i seguenti risultati:

		Nd	Na	H_2O
	trov. %:	36,01 ;	6,51 ;	27,08.
per $Nd(CO_3)_2Na.6H_2O$	calc. :	36,50 ;	5,82 ;	27,34.

Carbonato di samario e sodio $Sm(CO_3)_2Na.6H_2O$. Questo sale doppio è stato già preparato da Cleve ([7]), sotto forma di un precipitato voluminoso, amorfo, che si trasforma subito in una polvere bianco gialliccio, costituita da aggregati cristallini microscopici. Come abbiamo già veduto, la formula data da Cleve è $Sm(CO_3)_2Na.8H_2O$.

Per preparare il carbonato doppio di samario e sodio noi ci siamo serviti di un ossido di samario, lievemente impuro per neodimio, avuto dal Prof. Prandtl sempre grazie al cortese interessamento del Prof. von Groth.

Le nostre osservazioni concordano perfettamente con quelle di Cleve Precipitando la soluzione di nitrato di samario con una di carbonato sodico satura a freddo, si forma un precipitato voluminoso, che diminuisce rapidamente di volume. Spremuto subito alla pompa e lavato, al microscopio risulta formato da minutissime rosette sferulitiche, assai nitide e caratteristiche. Se il precipitato rimane per alcuni giorni in contatto con le acque madri, ad una temperatura di circa 25°, si decompone.

([7]) Jahresberichte, 488 (1885).

Il carbonato doppio di samario e sodio, secco all'aria, è una polvere bianca, lievemente gialliccia. L'analisi concorda bene con la solita formula.

trov. %:	Sm 36,68 ;	Na 6,33 ;	H_2O 26,83.
per $Sm(CO_3)_2Na.6H_2O$ calc. :	37,46 ;	5,68 ;	26,92.

Per cercare di spiegare la divergenza fra Cleve e noi riguardo al numero delle molecole di acqua di cristallizzazione, abbiamo voluto indagare se il nostro carbonato doppio fosse in grado di assumere dell'altra acqua, qualora si trovasse in ambiente saturo di umidità. Posto sull'acqua in essiccatore, in 24 ore subì un'aumento di peso di circa il 6 %, ma non si trattava di un nuovo idrato, bensì di un semplice fenomeno di condensazione superficiale: in pochi minuti, infatti, sul piatto della bilancia, ritornava al peso iniziale. Il sale doppio da noi preparato ed analizzato è, perciò, molto stabile.

Abbiamo iniziato altre ricerche sui carbonati doppi che il lantanio, il cerio, il praseodimio, il neodimio ed il samario formano con altri metalli alcalini. Sui risultati ottenuti, riferiremo in seguito.

Napoli. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Luglio 1923.

CAROBBI O. — Ricerche analitiche sulla scheelite di Traversella.

La scheelite di Traversella è stata già oggetto di ricerche chimiche da parte di vari studiosi, ma il suo studio, dal punto di vista chimico, non può dirsi ancora esaurito.

La prima analisi della scheelite di Traversella è dovuta a F. A. Bernouili (1), il quale non dosò altro che triossido di tungsteno ed ossido di calcio:

WO_3	80,70
CaO	19,25
	99,95

Nel 1873, Horner (2) trovò nella nostra scheelite, mediante lo spettroscopio, il didimio, e questa osservazione fu la spinta a ricerche molto

(1) Pogg. Ann., **61**, 573. (2) Chem. News., **28**, 282 (1873).

più complete del Cossa. Questo distinto chimico (3) stabilì che la scheelite di Traversella oltre al didimio (4), contiene anche cerio e lantanio, e determinò anche la quantità complessiva degli ossidi di questi tre elementi, che trovò eguale, in media a 0,22 %. In un analisi completa, il Cossa ottenne i seguenti valori:

WO_3	80,79
Terre rare	0,19
CaO	19,46
	100,44

Molti anni dopo H. Traube (5) scoprì che le scheeliti contengono sempre molibdeno, in quantità variabili da traccie minime fino all'8,23 % nella varietà bruno-rossa di Zinnwald, cristallizzata ed al 7,63 % e 8,09 % in quella massiccia grigia della Pot Mine, nell'Africa Australe.

Per i cristalli rispettivamente grigio-giallastri (I) e giallo-miele (II) di Traversella, il Traube trovò la composizione seguente:

	I	II
WO_3 . . .	78,57	79,68
MoO_3 . . .	1,62	0,76
CaO . . .	19,37	19,29
$(Ce,La,Di)_2O_3$.	tr	tr
	99,56	99,73

Altre analisi sono state pubblicate, ancor più di recente dal Colomba (6), il quale avrebbe osservato che quantitàa abbastanza notevoli di magnesio possono sostituire il calcio. Le analisi del Colomba sono le seguenti:

	WO_3	MoO_3	CaO	MgO	
Varietà incolora	77,03	3,15	19,73	—	99,91
» bruno-rossic.	77,35	2,46	18,33	1,67	99,81
» bruno verdastra	78,75	1,47	19,23	0,55	100.00
» giallo-arancio	79,68	0,72	19,43	tr	99,83

(3) Ricerche chimiche e microscopiche su rocce e minerali d'Italia, **283**. (4) In realtà, come fu stabilito poi, il didimio era un miscuglio di neodimio e di praseodimio. (5) Neues Jahrbuch fur Min. Geol. u. s. w., **7, 372 (1890)**. (6) Rend. accad. Lincei, [1], **15**, 281 (1906).

Nuove indagini apparivano, però, necessarie per completare le ricerche intorno alla composizione chimica delle scheelite di Traversella. Nessuno di coloro che l'hanno analizzata, hanno fatto cenno alla presenza eventuale del niobio e del tantalio: sembra, anzi, che questi elementi non siano stati nemmeno ricercati. Pure la presenza di questi elementi è possibile, se si pensa che il Carnot (7) trovò 0,4 % Ta_2O_5 nella scheelite di Meymac nel Corrère. D'altra parte è ben noto che il minerale più importante del tungsteno, la wolframite, contiene spesso, appunto, niobio e tantalio: il pentossido di quest'ultimo elemento, nella varietà di Meymac arriva, secondo Carnot, a 1,10 %. Sono, inoltre, ben note le intime relazioni cristallografiche conosciute grazie alle ricerche di Marignac e di Mauro (sussidiate, quest'ultime, dagli studi cristallografici di E. Scacchi), fra composti di niobio e di molibdeno (o di tungsteno) di eguale formula generale, relazioni che permettono di considerare come possibile una sostituzione, per lo meno molto limitata, del niobio al molibdeno (ed al tungsteno) senza variazione notevole della struttura cristallina. Basterà ricordare, come esempio tipico i due composti rombici $NbOF_5(NH_4)_2$, $MoOF_5(NH_4)_2$ preparati il primo da Marignac (8) ed il secondo dal nostro Mauro (9). Le costanti cristallografiche di questi due composti sono vicinissime:

	a	b	c
$NbOF_5(NH_4)_2$	0,4184	I	1,0058
$MoOF_5(NH_4)_2$	0,4214	I	1,0200

Anche gli elementi rari contenuti nella scheelite di Traversella meritano un più attento esame, diretto non soltanto a stabilire esattamente la loro natura, ma anche le loro proporzioni quantitative, se e per quanto è possibile. Sopratutto interessante appariva l'accertare se, oltre ai metalli del gruppo del cerio, erano presenti, ed in quali quantità, quelli dei gruppi del terbio e dell'ittrio.

Infine, meritava di essere indagata la presenza o meno dello stronzio. Quest'ultima ricerca era tanto più opportuna dopo gli studi recenti del Porlezza sulla scheelite di Sardegna, nella quale è stata appunto constatata la presenza dello stronzio. Bario e stronzio possono benissimo rinvenirsi nella scheelite, se si pensa all'isomorfismo perfetto esistente fra molibdati e tungstati di calcio, stronzio e bario, isomorfismo messo in luce per i molibdati da Hiortdahl (10), per i tungstati da Zambonini (11).

(7) Compt. rend., **74**, 637 (1874). (8) Oeuvres complètes, II 268. (9) Gazz. chim. Ital.. **19**, 190 (1889). (10) Z. fur Kryst. **12**, 411 (1887). (11) Z. fur Kryst, **41**, 61 (1905).

Per tutte queste ragioni, io ho creduto opportuno sottomettere a ricerche, per quanto dipendeva da me, accurate, un bel cristallo di scheelite di Traversella, di colore da giallo bruno a giallo miele datomi a questo scopo dal Prof. Zambonini. Procedei con tutto lo scrupolo alla eliminazione delle poche particole di sostanze estranee aderenti alla scheelite: mi assicurai mediante una forte lente, ed un minuto esame dei singoli frammentini cerniti della perfetta purezza del materiale preparato per l'analisi.

Nell'analisi definitiva furono adoperati 24 gr. circa di scheelite. La polvere finissima del materiale fu decomposta con acido nitrico in una capsula di porcellana. Si tirò, poi, a secco e si tenne la massa residua per alcune ore a circa 100°, dopo di chè si riprese con acqua ed acido cloridrico. L'idrato tungstico giallo raccolto sul filtro, fu trattato con idrossido di ammonio. Il residuo insolubile fu ritrattato ancora con acido nitrico, tirato a secco ecc. come ora si è detto, e la parte insolubile fu digerita con idrossido di ammonio. La porzione indisciolta fu calcinata e pesata, ma conteneva, evidentemente ancora tungsteno. Fu, perciò, fusa con carbonato sodico Kalbaum, il prodotto della fusione fu decomposto come al solito. La parte indisciolta nell'acqua acidulata con acido solforico fu, questa volta, trattata con solfuro di ammonio. La parte rimasta indisciolta fu calcinata e pesata non conteneva più tungsteno nè molibdeno. Venne fusa con solfato acido di potassio: il prodotto della fusione ripreso con soluzione di acido solforico al 5 °/₀, dette, come prodotto di idrolisi, gli idrogeli degli acidi niobico e tantalico. Fu facile stabilire che contrariamente a quanto aveva osservato Carnot nella scheelite di Meymac, nel cristallo studiato di Traversella si trovava in modo predominante, se non esclusivamente, il niobo e non il tantalio. Una piccola parte degli idrogeli trasformata in fluosali di potassio dette con zinco e acido cloridrico in modo nitidissimo la reazione colorata caratteristica del niobo. Col resto degli idrogeni nuovamente pesati e fusi con bisolfato, si tentò una separazione del niobio dal tantalio mediante il metodo di Marignac, così com'è descritto nel bel libro di R. J. Meyer e O. Hanser (12). Data però, la quantità molto tenue di acidi metallici disponibili, i risultati ottenuti non possono dirsi quantitativi, ma rappresentano soltanto una prova qualitativa dell'esistenza del tantalio. La quale fu messa fuori di ogni dubbio, del resto; grazie alla formazione del sale basico insolubile $K_4(Ta_4O_5F_{14})$, che, come è noto, costituisce dai tempi di Marignac (13) la più sicura reazione del tantalio.

(12) Die Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren, Stuttgart (1912). (13) Ann. chim. phys., [4], 8, 5; 19, 68 (1866).

Quanto al niobio, si riconobbero, al microscopio in modo non equivoco i caratteristici cristallini del composto $K_2NbOF_5.H_2O$, sotto forma di tavolette a contorno rettangolare o di quadrato, in quest'ultimo caso con estinzione secondo le diagonali. Furono confrontati i cristallini da me ottenuti con quelli di un preparato tipico. Non è possibile, perciò il minimo dubbio sulla reale esistenza nel cristallo di scheelite di Traversella, da me analizzato, di tenue quantità di niobio e di traccio di tantalio.

Qnanto al resto dell'analisi non vi è molto da dire. Per separare molibdeno e tungsteno si preferì tutto sommato il vecchio metodo di Rose. Per le terre rare si ripetè molte volte la precipitazione con idrossido di ammonio, in modo da esser certi di averle separate dal calcio. Dopo pesati, gli ossidi rari furono trasformati in solfati e gli elementi del gruppo del cerio furono separati da quelli del terbio e dell'ittrio mediante il solfato di potassio. Si è, così, stabilito il risultato interessante, che nel nostro cristallo, le terre ceriche e quelle ittriche, sono all'incirca nella stessa quantità. Nella prima si determinò il cerio volumetricamente col permanganato in soluzione alcalina. Quanto alle proporzioni relative del lantanio, del praseodimio e del neodimio, si può solo dire che il primo domina e che il secondo è scarsissimo. Dati i mezzi dell'Istituto Chimico di Napoli, non è possibile, per ora, eseguire uno studio spettrografico degli ossidi rari isolati dalla scheelite di Traversella allo scopo di controllare se le conclusioni alle quali è giunto nel 1914 Ch. De Rohden [14] intorno alla costante presenza di certe terre rare nelle scheelite valgono anche per i cristalli di Traversella: mi riservo di compiere questi studi in seguito.

Per quel che riguarda il bario e lo stronzio, questi elementi si sono osservati soltanto allo spettroscopio; la determinazione quantitativa non è riuscita, dato le quantità minime di questi elementi. I risultati dell'analisi completa sono i seguenti:

[14] Compt. rend., [4], 159, 316 (1914).

	%	Rapporti molec.		
H_2O	0,01			
WO_3	79,51	0,343	0,347	1
MoO_3	0,58	0,004		
Nb_2O_5	0,08			
Ta_2O_5	0,02 (15)			
CaO	19,57	0,349	0,349	1
BaO	traccie sensibilissime			
SrO	traccie minime			
MgO	0,05			
Terre ittriche . .	0,06			
Ce_2O_3	0,03			
La_2O_3,Nd_2O_3,Pr_4O_7 .	0,05			
	99,96			

Come progresso rispetto agli studi precedenti, le mie ricerche hanno accertato l'esistenza nella scheelite di Traversella del niobio, del tantalio, delle terre ittriche, del bario e dello stronzio: si è, poi, per la prima volta determinata la quantità del cerio rispetto agli altri metalli del suo gruppo.

Napoli. — Istituto di chimica generale della R. Università. Luglio 1923.

(15) Questo numero ha il solo valore di un indizio.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1924 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo le breviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero l volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897) il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume .: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo.

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

	trov. %:	**C 71.42**	**H 4,77**	**N 20.00;**
per $C_{25}H_{20}ON_6$ calc.	**:**	**71.20**	**4.85**	**20.24.**

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

nalyst	The Analyst.
nn.	Liebig's Annalen der Chemie.
n. Chim.	Annales de Chimie.
nn. chim anal. chim appl.	Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
nn. chim. applicata	Annali di Chimica applicata.
n. fals.	Annales des falsifications.
h. farm. sper.	Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
ch. Pharm.	Archiv der Pharmazie.
ti accad. Lincei	Atti della R. Accademia dei Lincei.
ti soc. ital. progresso sci.	Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
er.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
er. pharm. Ges.	Berichte der deutscheu pharmazeutische Gesellschaft.
ochem. Z.	Biochemische Zeitschrift.
ull. soc. chim.	Bulletin de la Société chimique de France.
ull. soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société chimique de Belgique.
ul. soc. chim. Romania	Buletinul societàtei de chimie din Romania.
hem. News	Chemical News and Journal of Physical Science.
hem. Zentr.	Chemisches Zentralblatt.
hem. Ztg.	Chemiker Zeitung.
himie & industrie	Chimie & Industrie.
ompt. rend.	Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences
lektrochem. Z.	Elektrochemische Zeitschrift.
azz. chim. ital.	Gazzetta Chimica Italiana.
iorn. chim. ind. applicata	Giornale di chimica industriale ed applicata.
elvetica chim. Acta	Helvetica Chimica Acta.
n Steel Inst. Carnegie Schol. Mem.	Iron and Steel Institute, Carnegie Scholarship Memoirs.
. Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society.
. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society. (London).
. chim. phys.	Journal de chimie physique.
. pharm. Belg.	Journal de pharmacie de Belgique.
. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie.
. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry.
olloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift.
onatsh	Monatshefte fur Chemie.
on. scient.	Moniteur scientifique.
harm. Post	Pharmaceutische Post.
harm. Ztg.	Pharmaceutische Zeitung.
dium.	Radium.
c. trav chim.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
v. prod. chim.	Revue des produits chimiques.
nd. accad Lincei	Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
az. sper. agrar. ital.	Stazioni sperimentali agrarie italiane.
anal. Chem.	Zeitschrift für analystiche Chemie.
angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
anorg. allgem. Chem.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
physiol. Chem	Zeitschrift für physiologischen hemie. Chemie.

ANNO LIV. FEBBRAIO 1924 Fasc. II.

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazoni quelle dei Chemical Abstracts (delíberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Alessandri L. — Reazioni dei nitrosoderivati su composti non saturi. - II. Sintesi di α-chetodinitroni. Rilievi sulle reazioni antecedentemente studiate. (14 I 924).

Bigiavi D. e **De Benedetti B.** — Ossidazioni del benzolazoidrochinone. (9-I-924).

Bruni G. e **Levi T. G.** — Un metodo di preparazione dei ditioacidi organici. (12-I 924).

Bruni G. e **Levi T. G.** — Reazioni di alcune guanidine sostituite con lo zolfo. (12-I-924).

Bruni G. e **Levi T. G.** — Alcune reazioni di sintesi del benzotiazolo e di suoi derivati. (12-I-924).

Cusmano G. e **Cattini E.** — Ossidazioni catalitiche in presenza di nero di platino. - II. - Ossidazione della buccocanfora. (10 I-924).

Garino M. e **D'Ambrosio A.** — Dicloropinano e derivati. (6 I-924).

Garino M. e **Raffaghello M.** — Azione dell'ossicloruro di fosforo sugli idrati metallici. (6 I-924).

Levi T. G. — Sull'acido ditioformico. (12-I-924).

Oddo B. e **Crippa G. B.** — Sul discatolo. X nel gruppo dell'indolo. (4-I-924).

Pellizzari G. — Azione degli alogenuri di cianogeno sulla fenilidrazina. IX. - O.fenilentioammelina. (14-I-24).

Porlezza C. e **Gatti U.** — Azione dell'idruro di calcio su alcuni composti organici. (13-I-924).

Vecchiotti L. — Azione dell'acetato mercurico sulla m-toluidina e sulla p.cloranilina. (15-I-24).

ROSSI G. — Sopra alcune proprietà dello zolfo colloidale.

E' stato già reso noto ([1]) che il potere coagulante degli elettroliti sopra una soluzione di zolfo colloidale è diversa a seconda che questa soluzione contiene pochi o molti cristalloidi stabilizzatori H_2SO_4 e Na_2SO_4. Infatti, mentre soluzioni colloidali di zolfo dializzate coagulano prontamente per aggiunta di elettroliti, quelle non dializzate hanno bisogno di più forti concentrazioni degli stessi onde potere separare lo zolfo. Si è pure verificato ([2]) che, mentre i coaguli ottenuti in soluzioni di zolfo non dializzate e contenenti quindi forti percentuali di acido solforico e solfato sodico erano solubili quando la temperatura raggiungeva un determinato limite, variante da coagulo a coagulo, quelli ottenuti con soluzioni dializzate al massimo possibile, non si scioglievano, in verun caso, completamente. Si sono pure rese note ([3]) le temperature di dissoluzione dei coaguli ottenuti in soluzioni di zolfo non dializzate con soluzioni $^N/_2$ di diversi sali. Queste temperature sono comprese fra 19° e 72°.

Infine si è comunicato ([4]) che i coaguli ottenuti in soluzioni di zolfo dializzate al massimo, coi diversi elettroliti, divenivano solubili elevando la temperatura quando si aggiungeva al liquido, dal quale si era separato il gelo, una determinata quantità di H_2SO_4 e che, quindi, la condizione sufficiente per la dissoluzione dei coaguli stessi era la presenza di quantità volute di acido solforico.

Come si vede questi fatti dimostrano l'azione preponderante che hanno questi elettroliti stabilizzatori H_2SO_4 e Na_2SO_4 nei diversi fenomeni presentati dalle soluzioni di zolfo colloidale.

Le esperienze passate furono sempre condotte in soluzioni limite e cioè in soluzioni contenenti o le minime quantità possibili dei cristalloidi stabilizzatori o le quantità più forti. Si trattava ora di vedere se i fenomeni osservati variavano in modo continuo colla percentuale dei cristalloidi stabilizzatori presenti H_2SO_4 e Na_2SO_4 se cioè la quantità di coagulo fosse una funzione inversa della percentuale degli stabilizzatori.

Inoltre mi è parso interessante vedere come procedeva l'adsorbimento operato dallo zolfo sopra un cristalloide coagulatore, a seconda del variare della concentrazione di detto cristalloide, oppure di quella

([1]) *Raffo* e *Rossi*, questa Gazzetta **44**, 76. ([2]) Idem. ([3]) Idem. ([4]) Idem.

dello zolfo ed ho pure voluto esaminare quale influenza esercitavano gli elettroliti stabilizzatori sulla quantità di cristalloide adsorbito.

Prima di indicare i risultati ottenuti debbo premettere che, come è stato dimostrato [5], ben diversa è l'azione esercitata dallo zolfo sui cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4 a seconda che essi sono stati aggiunti alla soluzione già formata o si sono trovati presenti durante la formazione dello zolfo colloidale.

Questa differenza è stata inoltre confermata da me [6] con determinazioni crioscopiche.

Per vedere quindi l'azione coagulante degli elettroliti in soluzioni contenenti all'incirca le stesse percentuali di zolfo e quantità varianti di H_2SO_4 e Na_2SO_4, ho dovuto ricorrere ad un artificio per avere, in ogni caso, cristalloidi stabilizzatori che corrispondessero alla condizione di essersi formati durante la reazione che conduce alla dispersione dello zolfo. Sono riuscito a ciò, facendo miscele differenti di una soluzione dializzata e di un altra non dializzata.

PARTE SPERIMENTALE.

Ho preparato due soluzioni di zolfo colloidale ed ho sottoposto a dialisi una sola di esse.

Le percentuali di zolfo e di cristalloidi stabilizzatori presenti in soluzione erano le seguenti:

1. Soluz. dial.	S °/₀ gr. 2.2630;	H_2SO_4 gr. 0,2303;	Na_2SO_4 gr. 0.8623.
2. Sol. non dializz.	» 2,5440;	» 3,5966;	» 3,3485.

Ottenuti miscugli contenenti all'incirca uguali quantità di zolfo e quantità crescenti di H_2SO_4 e Na_2SO_4 furono trattati con eguale quantità di soluzione $^N/_{10}$ di cloruro e bromuro di potassio. Le soluzioni coagulavano. Vennero centrifugate in tubi preventivamente seccati e pesati. Si potè così separare il liquido soprastante al coagulo e i tubi nuovamente seccati, vennero ripesati. I risultati sono nella tavola seguente:

(5) *Raffo* e *Rossi*, Z. Koll. **11**, 121; questa Gazzetta **42**, II, 326. (6) *Rossi*, **30**, 228.

CON CLORURO DI POTASSIO.

Zolfo dializzato cc.	Zolfo non dializzato cc.	Soluzione KCl $N/_{10}$ cc.	H_2O cc.	Zolfo gr.	H_2SO_4 gr.	Na_2SO_4 gr.	Coagulo gr.	Differenza gr.
12,5	—	10	12,5	0,2829	0,0287	0,1077	0,3886	0,0256
10,0	2,5	10	12,5	0,2809	0,1129	0,1699	0,3630	0,0228
7,5	5,0	10	12,5	0,2969	0,1971	0,2320	0,3402	0,0258
5,0	7,5	10	12,5	0,3039	0,2812	0,2942	0,3144	0,0250
2,5	10,0	10	12,5	0,3109	0,3654	0,3564	0,2894	0,0190
—	12,5	10	12,5	0,3180	0,4495	0,4185	0,2704	

CON BROMURO DI POTASSIO.

Zolfo dializzato cc.	Zolfo non dializzato cc.	Soluzione KBr $N/_{10}$ cc.	H_2O cc.	Zolfo gr.	H_2SO_4 gr.	Na_2SO_4 gr.	Coagulo gr.	Differenza gr.
12,5	—	10	12,5	0,2829	0,0287	0,1077	0,4138	0,0210
10,0	2,5	10	12,5	0,2899	0,1129	0,1699	0,3928	0,0210
7,5	5,0	10	12,5	0,2969	0,1971	0,2320	0,3718	0,0532
5,0	7,5	10	12,5	0,3039	0,2812	0,2942	0,3186	0,0212
2,5	10,0	10	12,5	0,3109	0,3654	0,3564	0,2974	0,0192
—	12,5	10	12,5	0,3180	0,4495	0,4185	0,2782	

Occorre osservare che le percentuali di zolfo non sono identiche in tutte le prove. Questo perchè la concentrazione dello zolfo nella soluzione non dializzata è un poco superiore a quella della soluzione dializzata. Non si è potuto evitare ciò perchè la determinazione fu fatta dapprima approssimativamente coagulando lo zolfo per mezzo di autoclave e diluendo la soluzione di zolfo non dializzata fino a che rag-

giungesse la percentuale identica a quella della soluzione liberata dai cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4. in questo modo però il coagulo non è scevro di cristalloidi.

Le due soluzioni furono poi esposte alla luce (unico mezzo per avere un coagulo di zolfo realmente puro) e si potè così di nuovo determinare la percentuale dello zolfo e dei cristalloidi stabilizzatori. Queste percentuali sono quelle indicate in testa alla parte sperimentale e, come si vede, sono un poco differenti.

Ad ogni modo le differenze della concentrazione dello zolfo sono assai piccole e non possono nuocere a quanto voglio dimostrare.

Esperienze di adsorbimento.

Per potere verificare come procedeva l'adsorbimento mi sono servito del permanganato di potassio che, mentre viene adsorbito in forte quantità, permette un rapido, preciso e facile dosaggio.

Ad una quantità di soluzione di zolfo dializzata ho aggiunto quantità crescenti di permanganato di potassio in soluzione circa $^{N}/_{10}$. Ho poscia filtrato il liquido per separarlo dal coagulo, ho lavato tale coagulo e, nella soluzione acidificata con acido solforico, ho determinato la quantità di permanganato esistente servendomi di una soluzione perfettamente titolata di acido ossalico. Per differenza ho avuta la quantità di permanganato adsorbita. Quando ho verificato che, per un aumento di permanganato, non si otteneva più un aumento di adsorbimento, sono passato a compiere le stesse determinazioni in soluzioni contenenti una più forte percentuale di zolfo.

Uguali esperienze ho ripetuto con soluzioni di zolfo non dializzate. Le due soluzioni di zolfo impiegate avevano le seguenti concentrazioni:

1. Soluz. dializz.	S $^0/_0$ g. 0,2263;	H_2SO_4 g. 0,0230;	Na_2SO_4 g. 0,0862.
2. Soluz. non dializz.	» 0,2544;	» 0,3597;	» 0,3348.

I risultati sono nella seguente tabella:

SOLUZIONE DIALIZZATA			SOLUZIONE NON DIALIZZATA		
Soluz. solfo cc.	Sol. $KMnO_4$ circ. N/10 cc	$KMnO_4$ adsorbito grammi	Soluz. zolfo cc.	Sol. $KMnO_4$ circ. N/10 cc.	$KMnO_4$ adsorbito grammi
2	20	0,0388	2	20	0,0353
2	25	0.0414	2	25	0.0412
2	30	0,0489	2	30	0,0394
2	35	0,0473	—	—	—
4	30	0,0752	4	30	0,0650
4	35	0,0796	4	35	0,0708
4	40	0,0849	4	40	0,0714
4	45	0,0842	4	45	0,0714
6	40	0,1001	6	40	0,1027
6	50	0,1178	6	50	0,1160
6	60	0,1336	6	60	0,1291
6	70	0,1339	6	70	0,1273
8	60	0,1440	8	60	0.1281
8	65	0,1500	8	65	0.1368
8	70	0,1554	8	70	0,1432
8	75	0,1550	8	75	0,1456
—	—	—	8	80	0,1511
—	—	—	8	85	0,1509
10	80	0,1781	10	80	0,1681
10	85	0,1866	—	—	—
10	90	0,1913	—	—	—
10	95	0,2040	—	—	—
10	100	0,1995	10	100	0,1653

Nella seguente tabella si possono osservare le quantità massime di permanganato adsorbite sia nella soluzione dializzata che in quella non dializzata:

Zolfo cc.	Adsorbimento soluzione dializzata gr.	Adsorbimento soluzione non dializzata gr.	Differenza grammi
2	0,0489	0,0412	0,0077
4	0,0849	0,0744	0,0105
6	0,1339	0,1291	0,0048
8	0,1554	0,1511	0,0043
10	0,2040	0,1681	0,0359

Considerazioni e conclusioni.

Dai risultati esposti è lecito dedurre che il potere coagulante degli elettroliti sopra una soluzione di zolfo colloidale, e il potere adsorbente dello stesso, verso un elettrolita coagulatore, sono in relazione con la quantità dei cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4 presenti.

Senza entrare nel merito sull'azione degli elettroliti stabilizzanti, cosa che farò in altra nota, è logico pensare che questa azione sarà tanto più forte quanto maggiore è la concentrazione degli elettroliti stessi.

Ora si comprende che, dovendo l'elettrolita coagulatore vincere tale azione, occorrerà che le concentrazioni di esso, per provocare la formazione dello stesso quantitativo di coagulo, aumentino coll'aumentare delle percentuali dei cristalloidi acido solforico e solfato di sodio.

Ne consegue che le quantità di coagulo ottenute in diverse soluzioni aventi le stesse percentuali di zolfo e percentuali differenti di H_2SO_4 e Na_2SO_4 dovranno essere una funzione inversa di queste ultime. Ciò infatti si verifica.

Le esperienze dell'adsorbimento di un cristalloide coagulatore dimostrano in primo luogo che la quantità di cristalloide adsorbito dipende dalla concentrazione di questo ultimo. Infatti, nell'equilibrio esistente fra le particelle colloidali ed elettrolita coagulatore, una maggiore concentrazione di questo ultimo dovrà favorire l'unione fra par-

ticelle di zolfo e cristalloide coagulante. Le stesse esperienze dimostrano ancora che l'adsorbimento aumenta colla concentrazione del cristalloide coagulatore ma non all'infinito, cosa che concorda coll'ipotosi che tale adsorbimento sia dovuto a valenze, le quali, una volta occupate, non saranno più disponibili per un ulteriore adsorbimento.

Risulta altresì che la quantità di cristalloide adsorbito aumenta coll'aumentare della concentrazione dello zolfo ma non proporzionalmente. Se si osserva che contemporaneamente all'adsorbimento avviene la coagulazione, che porta necessariamente le particelle di zolfo a saturarsi fra di loro per mezzo di valenze secondarie (7), tale fenomeno viene ad essere spiegato, perchè diminuisce il numero delle valenze libere per l'adsorbimento del cristalloide coagulatore.

Infine le esperienze fatte dimostrano che l'adsorbimento è maggiore in soluzioni di zolfo contenenti pochi cristalloidi stabilizzanti che in soluzioni di zolfo non dializzate.

Ciò tenderebbe a dimostrare che la stabilizzazione dello zolfo avviene con un adsorbimento di ioni del cristalloide stabilizzante da parte delle particelle di zolfo, adsorbimento che dovrà aumentare col crescere della percentuale di H_2SO_4 e Na_2SO_4. Ciò premesso si comprende che, essendovi nelle particelle di zolfo, contenute in soluzioni non dializzate, un numero maggiore di valenze secondarie occupate dagli ioni provenienti dalla dissociazione dell'acido solforico e del solfato di sodio, in confronto con quelle occupate in soluzioni dializzate, minor numero di valenze secondarie resteranno disponibili per l'adsorbimento del cristalloide coagulatore.

Da tutto ciò ne consegue l'importanza esercitata dai cristalloidi stabilizzatori nelle soluzioni colloidali e l'assoluta necessità di tenere conto di questi ultimi nelle esperienze che vengono condotte sui colloidi stessi.

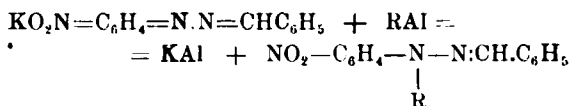
Da questi pure debbono dipendere tutte le differenze riscontrate e fino ad ora inspiegate in soluzioni di uno stesso colloide preparato con metodi diversi o in soluzioni di uno stesso colloide ottenute collo stesso metodo ma in preparazioni diverse. Infatti, tanto nell'uno come nell'altro caso, variano le percentuali di cristalloidi stabilizzatori e, di conseguenza, le proprietà delle soluzioni colloidali stesse.

Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Luglio 1923.

(7) *Padoa*, questa Gazzetta, **52**, II, 189.

CIUSA R. e RASTELLI G. — Su alcuni sali a struttura p-, o-, e m-chinoide. (Nota V).

La presente è la continuazione della IV Nota sullo stesso argomento: in primo luogo, allo scopo di rendere più completa la conoscenza della p-nitro-N-metilidrazina, abbiamo preparato tutta una serie di idrazoni, in secondo luogo abbiamo fatto agire sul sale potassico del p-nitrofenilidrazone della benzaldeide l'ioduro di etile ed il cloruro di benzile ottenendo rispettivamente l'N-etil-p-nitrofenilidrazone della benzaldeide e l'N-benzil-p-nitrofenilidrazone della belzaldeide in modo che si può dire che la reazione:

$$KO_2N{=}C_6H_4{=}N.N{=}CHC_6H_5 + RAI =$$
$$= KAI + NO_2{-}C_6H_4{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{N}}{-}N{:}CH.C_6H_5$$

vale qualunque sia il radicale R (grasso, grasso aromatico).

Dai due idrazoni su accennati per idrolisi siamo riusciti ad ottenere l'N-etil-p-nitrofenildrazina, e l'N-benzil p-nitrofenilidrazina assimetriche. Non v'è dubbio che in questa maniera si possano ottenere le altre N-alchil-p-nitrofenilidrazine [1].

Gli N-alchil p-nitrofenilidrazoni della benzaldeide descritti in questa Nota come pure l'N-metil-p-nitrofenilidrazone della benzaldeide descritta nella Nota precedente, non si salificano a contatto dell'alcoolato sodico del pari le N alchil-p-nitrofenilidrazine assimetriche non si scompongono a contatto degli alcali [2], ciò che sto in accordo colla costituzione loro assegnata.

I.

Furono preparati gli N-metil-p-nitrofenilidrazoni di alcuni chetoni ed aldeidi: il metodo seguito fu di sciogliere l'idrazina in acido acetico diluito e di aggiungere la soluzione filtrata alla soluzione acquosa

[1] Abbiamo fatto reagire il sale potassico del p-nitrofenilidrazone della benzaldeide con iodio. Si ottengono differenti composti non facilmente separabili, lo studio dei quali non è ancora finito. [2] Da uno di noi (Ciusa) è stata presa in esame la scomposizione che subisce la p-nitrofenilidrazina a contatto degli alcali, e ciò allo

acquosa-alcoolica, od alcoolica del composto carbonilico. La reazione avviene immediatamente. Caratteristico si è mostrato l'idrazone della formaldeide. Già in soluzioni al 1:10.000 si ha precipitato per aggiunta del reattivo. Colla p,p-difenildiidrazina il precipitato si ha soltanto alla diluizione 1:5000 ([3]).

a) *Aldeidi della serie grassa* :

1. - N-metil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide formica.

Cristalli gialli scuri (dall'alcool) fondenti a 153°, insolubili in acqua.

trov. %: C 53,55; H 5,51; N 23,63; 23,44.

per $C_8H_9O_2N_3$ calc. : 53,69; 5,03; 23,46.

2. - N-metil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide acetica.

Aghi gialli insolubili in acqua, poco in etere, solubili in alcool bollente dal quale l'idrazone cristallizza. P. f. 91°.

trov. %: N 21,86; 22,10.

per $C_9H_{11}O_2N_3$ calc. : 21,75.

3. - N metil-p nitrofenilidrazone dell'aldeide butilica.

Cristalli giallognoli insolubili in acqua, poco in etere, molto in alcool bollente dal quale l'idrazone cristallizza. P. F. 05°.

trov. %: N 19,10.

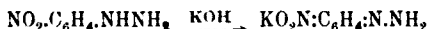
per $C_{11}H_{15}O_2N_3$ calc. : 19,04.

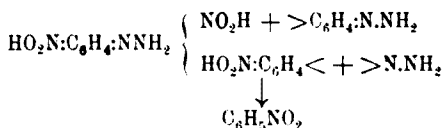
---

scopo di portare un appoggio al modo come è stata interpretata la scomposizione del p-nitrofenilidrazone dell'aldeide benzoilformica (Nota II, Rend. accad. Lincei, **29**, 2. **146**).

La scomposizione della p-nitrofenilidrazina a contatto cogli alcali — già osservata da altri — è una reazione molto complicata. I corpi che son riuscito ad identificare facilmente sono: *nitrobenzolo, acido nitroso ed azoto.*

La formazione di queste sostanze si può comprendere collo schema seguente:

$$NO_2.C_6H_4.NHNH_2 \xrightarrow{KOH} KO_2N:C_6H_4:N.NH_2$$

Quest'ultimo composto, ricordando anche la genialissima regola di Angeli sul contegno dei p-, ed o-sostituiti, può scindersi, analogamente all'acido nitroidrossilaminico, in due modi differenti:

$$HO_2N:C_6H_4:NNH_2 \begin{cases} NO_2H + >C_6H_4:N.NH_2 \\ HO_2N:C_6H_4< + >N.NH_2 \\ \quad\quad \downarrow \\ \quad C_6H_5NO_2 \end{cases}$$

L'azoto prende certamente origine dall'ulteriore trasformazion dei gruppi non saturi: lo studio non è ancora ultimato. Si può tuttavia affermare che questo modo di decomporsi della p-nitrofenilidrazina porta una conferma a quanto si ammise relativamente al contegno del p-nitrofenilidrazone dell'aldeide benzoilformica.

([3]) *C. Neuberg*, Ber., **32**, 1961.

b) *Aldeidi aromatiche:*

1. – N-metil p-nitrofenilidrazone dell'aldeide benzoica: già descritto nella Nota precedente, fonde a 132°.

2. – N-metil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide p-toluica.

Cristalli tabulari gialli. P. F. 150°. Cristallizza dall'alcool.

trov. %: N 16,00.

$C_{15}H_{15}O_2N_3$ calc. : 15,62.

3. – N-metil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide o-nitrobenzoica.

Cristallizza dallo xilolo bollente nella forma di cristalli aghiformi giallo aranciato fondenti a 211-212°.

trov. %: N 18,83.

per $C_{14}H_{12}O_4N_4$ calc. : 18,66.

4. – N-metil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide m-nitrobenzoica.

Cristallizza anche questo dallo xilolo sotto forma di cristalli di colore giallo citrino fondenti a 250°.

trov. %: N 18,51.

per $C_{14}H_{12}O_4N_4$ calc. : 18,66.

5. – N-metil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide-p-nitrobenzoica.

Cristalli dallo xilolo sotto forma di cristalli giallo-aranciati più chiari del corrispondente o-derivato, fondenti a 249-250°.

trov. %: N 18,73.

per $C_{14}H_{12}O_4N_4$ calc. : 18,66.

6. – N-metil-p-nitrofenilidrazone del cuminolo.

Cristalli gialli a riflessi violetti solubili in alcool bollente e xilolo. Cristallizza dall'alcool, P. F. 112°.

trov. %: N 14,35.

per $C_{17}H_{19}O_2N_3$ calc. : 14,15.

7, – N-metil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide dimetilamino-benzoica.

Poco solubile in alcool a freddo ed a caldo; cristallizza dal benzolo sotto forma di aghi di colore rosso vivo. P. F. 193°.

trov. %: N 18,75.

per $C_{16}H_{18}O_2N_4$ calc. : 18,79.

8. – N-metil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide cinnamica.

Aghi giallo-scuri dello xilolo, fondenti a 153-154°.

trov. %: N 15,07.

per $C_{16}H_{15}O_2N_3$ calc. : 14,94.

9. – N-metil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide salicilica.

Cristallizza dallo xilolo sotto forma di aghetti giallo-scuri fondenti a 150°.

trov. %: N 15,74.

per $C_{14}H_{13}O_3N_3$ calc. : 15,49.

10. - N-metil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide p-ossibenzoica.

Cristalli rossi solubili a caldo in alcool e fondenti a 204°.

trov. %: N 15,60.

per $C_{14}H_{13}O_3N_3$ calc. : 15,49.

11. - N-metil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide anisica.

Piccoli cristalli gialli dall'alcool bollente, fondenti a 155 156°.

trov. %: N 14,93.

per $C_{15}H_{15}O_3N_3$ calc. : 14,73.

12. - N-metil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide protocatechica.

Cristalli di colore rosso vivo dall'alcool bollente, fondenti a 218°.

trov. %: N 14,81.

per $C_{14}H_{13}O_4N_3$ calc. : 14,63.

13. - N-metil-p-nitrofenilidrazone della vanillina.

Cristalli rossi dal benzolo, fondenti a 182°.

trov. %: N 14,15.

per $C_{15}H_{15}O_4N_3$ calc. : 13,95.

Esiste in due modificazioni cromoisomere gialla $\rightleftarrows$ rossa.

14. - N-metil-p-nitrofenilidrazone del piperonalio.

Cristallini gialli dallo xilolo, solubili anche a freddo in alcool. fondenti a 190-191°.

trov. %: N 14,30.

per $C_{15}H_{13}O_4N_3$ calc. : 14,05.

15. - N-metil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide resorcilica (2,4-diossibenzaldeide).

Cristalli di un rosso intenso da molto alcool, fondenti a 265°.

trov. %: N 14,92.

per $C_{14}H_{13}O_4N_3$ calc. : 14,63.

16. - N-metil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide 2-ossi-4-metossibenzoica.

Aghi gialli splendenti dall'alcool bollente. P. F. 148°.

trov. %: N 14,20.

per $C_{15}H_{15}O_4N_3$ calc. : 13,95.

Esiste in due modificazioni gialla $\rightleftarrows$ rossa, come l'idrazone dell'aldeide isomera la vanillina ([1]).

c) *Aldeidi eterocicliche:*

1. - N-metil-p-nitrofenilidrazone del furfurolo.

Tavole cristalline giallo-aranciato dall'alcool. P. F. 171°.

trov. %: N 17,46.

per $C_{12}H_{11}O_3N_3$ calc. : 17,14.

([1]) A proposito del colore degli idrazoni descritti:

2. – N-metil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide pirrolica.

Cristalli aghiformi di color rosso vivo dall'alcool. P. F. 177°.

trov. %: N 23,10.

per $C_{12}H_{12}O_2N_4$ calc. : 22,95.

Questo idrazone è pochissimo solubile in acqua e precipita anche da soluzioni diluitissime dell'aldeide pirrolica.

d) *Chetoni:*

1. – N-metil-p-nitrofenilidrazone dell'acetone.

Aghi gialli setacei dall'etere di petrolio, fondenti a 54°, solubilissimi in tutti i solventi organici e specialmonte nelle soluzioni anche diluite di acetone.

trov. %: 20,42.

per $C_{10}H_{13}O_2N_3$ calc. ; 20,29.

2. – N-metil-p-nitrofenilidrazone del cicloesanone.

Cristalli gialli dall'alcool bollente. P. F. 186°.

ALDEIDE	Colore del metilfenilidrazone	Cromoisomeri *facilmente* osservabili
o-ossibenzoica	giallo	
p-ossibenzoica	rosso	
Anisica	giallo	
Protocatechica	rosso	
Vanillica	rosso	rosso ⇄ giallo
Piperonilica	giallo	
Resorcilica	rosso	
4-metilresorcilica . . .	giallo	rosso ⇄ giallo

ed in relazione alle ricerche precedenti di uno di noi (Ciusa) sulla cromoisomeria dei nitroidrazoni R. Ciusa, Rend. accad. Lincei, **20**, 2. 578; **29**, **2** 42, si può esser certi che studiando un pò più da vicino questi idrazoni si possa trovare che tutti esistono nelle due forme cromoisomere giallo ⇄ rosso una delle quali può essere assai meno stabile.

E' interessante notare che W. König, Ber., **56**, 1543 che non conosceva tutti i miei lavori sull'argomento dice a proposito delle due forme del p-nitrofenilidrazone della p-dimetilaminobenzaldeide da me descritte (che costituiscono il più bel caso noto di cromoisomeria) che si tratti anche di un caso di stereoisomeria, avvicinandosi così assai alle idee da me sviluppate a suo tempo (l. c.).

3. – Mono-N-metil-p-nitrofenilidrazone del diacetile.

Aghi giallo-bruni insolubili in acqua alcool ed etere; solubili a caldo in benzolo in acido acetico glaciale ed in acetone, dal qual solvente si ottiene ben cristallizzato. P. F. 154°.

trov. %: N 18,18.

per $C_{11}H_{13}O_3N_3$ calc. : 17,87.

4. – Mono N-metil-p-nitrofenilidrazone dell'acetilacetone.

Aghi arancio splendenti, insolubili in acqua solubili a caldo nei diversi solventi organici e fondenti a 128°.

trov. %: N 17,10.

per $C_{12}H_5O_3N_3$ calc. : 16,86.

5. – Mono-N-metil p-nitrofenilidrazone dell'acetonilacetone.

Aghi giallognoli solubili in alcool e ligroina fondenti a 130°.

trov. %: N 16,19.

per $C_{13}H_{17}O_3N_3$ calc. : 15,97.

II.

Preparazione dell'etil-, e benzil-p-nitrofenilidrazina.

a) *Azione del ioduro di etile sul sale potassico del p-nitrofenilidrazone della benzaldeide.*

La reazione si compie come per il caso dell'azione dello ioduro di metile (5). Quando tutto il sale potassico ha reagito, si filtra a caldo: per raffreddamento si separa l'N-etil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide benzoica. Dalla soluzione xilolica per aggiunta di etere di petrolio precipita dell'altro idrazone.

Per cristallizzazione dall'alcool, questo idrazone si ottiene sotto forma di magnifici cristalli gialli fondenti a 134°.

trov. %: N 15,87.

per $C_{15}H_{15}O_2N_3$ calc. : 15,61.

Per ottenere l'etil-nitrofenilidrazina si fa bollire l'idrazone così ottenuto con acido cloridrico concentrato fino a che tutto l'aldeide è eliminata: dopo di che si diluisce e si satura con acetato sodico, ed il precipitato seccato si cristallizza dall'etere di petrolio.

La *N etil-p-nitrofenilidrazina* che così si ottiene si presenta sotto forma di fogliette gialle splendenti fondenti a 74°. Riduce energicamente il Fehling ed il nitrato d'argento ammoniacale.

(5) Vedi Nota IV.

trov. %: C 53,17; H 6,45; N 23,34.

per $C_8H_{11}O_2N_3$ calc. : 53,04; 6,07; 23,20.

Questa idrazina si condensa colle aldeidi e coi chetoni per fornire i corrispondenti idrazoni. Fu preparato l'N-etil-p-nitrofenilidrasone della p-nitrobenzaldeide, unendo le soluzioni alcoolico-acetiche dei componenti: il precipitato che si ottiene immediatamente fu cristallizzato dall'acido acetico; aghi gialli fondenti a 267°.

trov. %: N 17,57.

per $C_{15}H_{14}O_4N_4$ calc. : 17,83.

Il corrispondente metilderivato fonde (vedi più sopra) invece a 249-250°.

b) *Azione del cloruro di benzile sul sale potassico del p-nitrofenilidrazone della benzaldeide.*

La reazione viene condotta come per gli altri casi: è molto stentata e non è finita che dopo alcuni giorni. L'N-benzil-p-nitrofenilidrazone della benzaldeide cristallizza dall'alcool sotto forma di cristalli gialli laminari splendenti. P. F. 158°.

trov. %: N 12,88.

per $C_{20}H_{17}O_2N_3$ calc. : 12,68.

Anche l'idrolisi procede stentatamente: dopo due giorni di ebollizione l'aldeide benzoica non è ancora eliminata. Prima di precipitare con acetato sodico bisogna diluire lasciar raffreddare e filtrare l'idrazone ancora inalterato. Per aggiunta di acetato sodico precipita l'*N-benzil-p-nitrofenilidrazina* che si cristallizza dalla benzina. Questa nuova idrazina si presenta sotto forma di aghetti gialli fondenti a 121°; riduce il Fehling ed nitrato d'argento ammoniacale.

trov. %: C 63,86; H 5,81.

per $C_{13}H_{13}O_2N_3$ calc. : 64,19; 5,34.

Queste ricerche saranno continuate.

Bologna. — Istituto Chimico della R. Università.

GIANNINI Gian Gastone. — Azione delle basi deboli sulla nitrocellulosa. (Nota preliminare).

Sopra l'azione delle basi sulla nitrocellulosa vennero eseguite da varii autori numerose ricerche; lo studio dei prodotti che prendono origine da tali reazioni è di una grande importanza, anche perchè si riallaccia strettamente con il problema della stabilizzazione delle polveri senza fumo.

Già Blondeau [1] facendo agire ammoniaca gassosa secca sulla cellulosa trinitrata credette avere ottenuto una trinitrotriamidocellulosa alla quale assegnò la formola:

$$C_6H_{10}O_5(NO_2)_3(NH_2)_3$$

basandola su determinazioni dei volumi di ammoniaca assorbita d pesi noti di nitrocellulosa e calcolando come acqua la perdita in peso trovata. Senonchè G. Pellizzari [2] ripetendo le esperienze di Blondeau non solo escluse la possibilità della formazione di composti amidati, ma provò inoltre che l'ammoniaca esercita un'azione demolitrice sulla molecola della nitrocellulosa, formandosi, insieme a nitrato ammonico, delle combinazioni instabili che all'aria perdono parte dell'ammoniaca da esse contenuta.

Più tardi E. Berl e A. Fodor [3] facendo agire carbonato sodico ovvero idrati alcalini su soluzioni alcooliche-eteree diluite di nitrocellulosa ottennero, insieme ad altri prodotti alcuni dei quali privi di azoto una sostanza solubile in alcali che essi ritennero essere un acido diglucosidoesonpentanitrato corrispondente alla formola:

$$[2C_6H_{12}O_6 + 2C_6H_{12}O_7 - 5H_2O](NO_2)_5 ;$$

determinazioni del peso molecolare di tale sostanza in alcool bollente fornirono ai succitati autori valori elevati e incerti: 837,7 e 565,5. (Essi non ricorsero a più comode determinazioni crioscopiche in acido acetico probabilmente perchè la loro sostanza era insolubile in questo solvente).

Inoltre I. Walter [4] trovò che molte basi organiche come dimetilanilina, fenilidrazina, o- e p-toluidina, naftilammina ecc. reagiscono a

[1] Comp. rend. **58**, 1011, **61**, 378. [2] Questa Gazzetta, **14**, 362, (1884). [3] Ges. Schiess. u. Sprengstoffwesen **5**, 254 (1910). [4] Z. angew. chemie, **24**, 62 (1911).

temperatura ordinaria con la nitrocellulosa ed il celluloide, ma egli non indagò sulla natura delle sostanze che prendono origine da tali reazioni.

Ad A. Angeli (⁵) si devono altre ricerche sui prodotti di demolizione con deboli basi sulla cellulosa nitrata.

Egli sistemò il comportamento della nitrocellulosa, e in seguito degli eteri nitrici più semplici, rispetto a una base debolissima, la piridina, fino allora considerata come un buon solvente della nitrocellulosa. e constatò che essa determina una profonda modificazione nella molecola della nitrocellulosa; in generale per l'azione della piridina sugli eteri nitrici si ha invariabilmente sviluppo di ossidi dell'azoto, ma non si tratta però secondo l'Angeli di una semplice denitrazione: accanto alla saponificazione normale avverrebbe, a spese dell'ossigeno dei gruppi nitrici presenti, un processo d'ossidazione del residuo organico dal quale prenderebbero origine prodotti di natura acida. Infatti l'Angeli dalla reazione della nitrocellulosa con piridina ottenne una sostanza di carattere acido che mostra qualche somiglianza col prodotto di Berl e Fodor poichè è capace di reagire con fenilidrazina, ma se ne discosta in quanto quest'ultimo deflagra verso i 163° mentre il prodotto di Angeli a questa temperatura comincia solo ad imbrunire.

E' su questa sostanza i cui caratteri sono mal conosciuti che ho fermata la mia attenzione cercando di stabilire i rapporti esistenti tra la sua composizione e quella degli altri prodotti di reazione, nonchè di rilevarne le possibili analogie coi prodotti di decomposizione spontanea delle polveri a base di nitrocellulosa e nitroglicerina. Con questo lavoro sono ancora lontano dall'aver raggiunto tale scopo, ma i risultati ottenuti, se non sono tali da autorizzare a trarre per ora delle conclusioni data la brevità del tempo che ho potuto dedicare a queste ricerche, offrono qualche interesse; li espongo dunque con riserva, ripromettendomi di continuare questo studio.

I valori discordanti in percento di azoto ottenuti dalle determinazioni di Angeli e dalle mie sul prodotto di decomposizione della nitrocellulosa con piridina, fanno supporre che questa debole base provochi sulla cellulosa nitrata una graduale denitrazione che può divenire anche completa dopo un lungo periodo di tempo, variabile naturalmente con la temperatura. (Ritengo peraltro che il fattore temperatura non influisca solamente sulla velocità della reazione, ma anche sulla qualità delle sostanze che da essa prendono origine).

(⁵) Rend. accad. Lincei **28**, I, 20, (1919): **30**, 259 (1921).

I prodotti da me analizzati furono ottenuti nel modo indicato da A. Angeli ([6]), partendo da nitrocellulosa della fabbrica Nobel solubile completamente in miscela di alcool-etere, ad un tenore del 12 % di azoto, purificandoli accuratamente per ripetute soluzioni in alcool e precipitazioni a mezzo di soluzione diluita di acido solforico e asciugandoli nel vuoto su acido solforico fino a peso costante. Un primo campione ottenuto facendo reagire nitrocellulosa con piridina dal 10-I-923 al 26-II-923 (45 giorni del periodo invernale) dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2404 dettero cmc. 18,1 di N_2 a 11° e 754 mm.
gr. 0,2157 dettero gr. 0,2460 di CO_2 e gr. 0,0700 di H_2O.
In 100 parti:

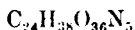
N: 8,98 C: 31,10 H: 3,606

Un altro campione, ottenuto per una durata di reazione dal 23-III-923 al 23-IV-923 (30 giorni) dette i risultati seguenti:

gr. 0,2769 dettero cmc. 24 di N_2 a 18° e 754 mm.
gr. 0,2595 dettero gr. 0,2837 di CO_2 e gr. 0,0798 di H_2O.
In 100 parti:

N: 10,08 C: 29,81 H: 3,439

A parte le determinazioni di peso molecolare che, come vedremo, hanno dato valori diversissimi, ho voluto confrontare questi risultati con le percentuali che derivano dalla formola attribuita da Beri e Fodor al loro nitrato dell'acido cellonico ottenuto, come già detto, per azione degli alcali sulla nitrocellulosa:

$$C_{24}H_{38}O_{36}N_5$$

In 100 parti:

N	C	H	
7,2	29,6	3,9	(Beri e Fodor)
8,98	31,10	3,606	(Giannini, 1° campione)
10,08	29,81	3,43	(Giannini, 2° campione)

Come si vede, mentre si rileva un certo accordo fra i valori di C e di H, questo manca per quelli dell'N.

([6]) Loc. cit.

Per i pesi molecolari le differenze diventano fortissime. Già dissi che Berl e Fodor a mezzo di determinazioni ebulloscopiche nell'alcool trovarono per la loro sostanza due valori incerti: 837,7 e 565,5.

Determinazioni crioscopiche da me eseguite sui due campioni di cui ho dato sopra i risultati di analisi, usando come solvente l'acido acetico glaciale nel quale il prodotto di Angeli è discretamente solubile, hanno dato i valori seguenti:

1° campione:

gr. 0,5446 in gr. 15,93 di solvente $\Delta = 0°,41$
gr. 0,8046 » 15,75 » $\Delta = 0°,61$
gr. 0,6477 » 15,698 » $\Delta = 0°,48$

donde risulta:

M = 325,2 326,6 334,7

2° campione:

gr. 0,3715 in gr. 15,35 di solvente $\Delta = 0°,37$
gr. 0,5028 » 15,34 » $\Delta = 0°,44$

donde risulta:

M = 255,1 290,5.

Un peso molecolare poco elevato dunque, che dà indizio di una certa semplicità della molecola del prodotto, rendendo conto della profonda demolizione operata dalla piridina sulla nitrocellulosa.

Allo scopo di avere un'idea approssimata sopra la quantità e natura dei gas che si sviluppano nella reazione nitrocellulosa-piridina, in due campanelle graduate, su mercurio, introdursi a mezzo di piccole bolle di vetro circa mezzo grammo e un grammo di un miscuglio in parti uguali di cotone collodio e fulmicotone con la quantità di piridina appena necessaria a bagnare completamente la polvere.

L'analisi dei gas sviluppati nel periodo di circa un mese e mezzo avendo solo uno scopo orientativo non fu eseguita in modo rigoroso, data anche la scarsità dei mezzi di cui disponevo, ma è sufficiente per informare sulla loro composizione, mentre per i rapporti quantitativi bastano dati approssimati.

Nella campanella contenente gr. 0,5 di cellulosa nitrata si raccolsero sulla soluzione piridinica cmc. 43 di gas a 0° e 760 mm. (durata della reazione dal 9-V-923 al 26-VI-923) della composizione centesimale:

CO_2	NO	CO	N_2O	N_2
42,2	26,6	9,2	1,5	20

In quella contenente gr. 1 di nitrocellulosa (durata della reazione dal 11-V-923 al 22-VI-923) sulla soluzione piridinica cmc. 114 a 0° e 760 mm. della composizione centesimale:

CO_2	NO	CO	N_2O	N_2
35,8	13	14,8	4,5	32

Si noti che nelle due campanelle lo sviluppo dei gas al momento in cui la reazione fu arrestata per eseguire l'analisi, procedeva, sebbene più lentamente che all'inizio, con una certa intensità.

P. Vieille ([7]) scaldando della polvere B francese in atmosfera di anidride carbonica a 75° per 20 giorni raccolse dei gas il cui residuo dopo assorbimento con potassa caustica mostrò avere la seguente composizione centesimale:

NO	CO	N_2O	N_2
13	7	8	72

e ne trasse per conclusione che l'azoto svolto come NO, capace di dare vapori nitrosi in atmosfera ossigenata, rappresenta solo una piccola parte dell'azoto totale. Per la decomposizione provocata con piridina, in base ai miei risultati di analisi, non possiamo affermare altrettanto.

La demolizione delle molecole della nitrocellulosa a mezzo di piridina è probabilmente più profonda di quella alla quale conducono generalmente le alterazioni spontanee delle polveri infumi. Infatti una polvere B francese in stato d'avanzata decomposizione fu trattata con acido acetico e la parte disciolta fatta reagire con acetato di fenilidrazina; precipitando con acqua ottenni una sostanza gialla che purificai lavando con etere in apparecchio a ricadere, seccandola poi nel vuoto su acido solforico. Essa annerisce verso i 120° e fonde con violenta decomposizione a circa 140°.

gr. 0,1481 dettero cmc. 21,5 di N_2 a 11° e 743 mm.

In 100 parti: N: 17,06

Per un trattamento analogo eseguito nel prodotto di decomposizione della nitrocellulosa con piridina pervenni a una sostanza simile alla precedente per i caratteri esteriori ma che, a differenza di quella. non fonde a 140°. bensì comincia allora ad imbrunire, mentre a 190-200° è divenuta quasi nera. Il suo tenore in azoto è alquanto minore in quello della precedente:

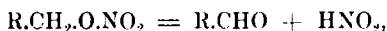
gr. 0,2345 dettero cmc. 22,7 di N_2 a 14° e 753 mm.

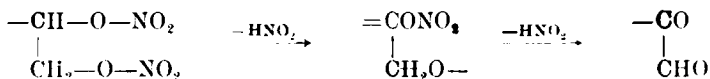
In 100 parti: N: 11,41

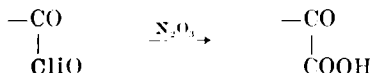
([7]) Memorial des poudres et salpeters, année 1909-10. 92.

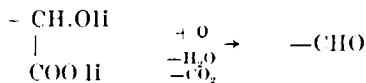
Al saggio Abel al calore (95-96°) il prodotto di decomposizione della nitrocellulosa con piridina colora dopo due minuti circa la cartina amido-jodurata.

Quanto al suo carattere acido è da ritenersi con Angeli che esso venga acquisito attraverso reazioni di autoossidazione; quell'autore. segnalando il fatto che la scissione del nitrato di etile a mezzo di piridina, che egli ritiene avvenga almeno in gran parte secondo lo schema:

$$R.CH_2.O.NO_2 = R.CHO + HNO_2,$$

procede in modo molto più lento che con la nitrocellulosa e la nitroglicerina, è condotto ad ammettere « che i gruppi negativi uniti agli atomi di carbonio contigui accelerino in modo notevole il processo, tanto che gli atomi di idrogeno potrebbero forse provenire anche da quelli che sono legati ad altri atomi di carbonio, giungendo naturalmente ai medesimi prodotti:

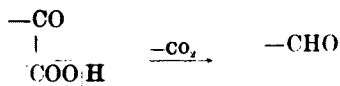
$$\begin{matrix} -CH-O-NO_2 \\ | \\ CH_2-O-NO_2 \end{matrix} \xrightarrow{-HNO_2} \begin{matrix} =CONO_2 \\ | \\ CH_2O- \end{matrix} \xrightarrow{-HNO_2} \begin{matrix} -CO \\ | \\ CHO \end{matrix}$$

i quali alla loro volta potranno subire ulteriori processi di idrolisi, ossidazione e fors'anche di condensazione ». Io ritengo che effettivamente avvenga una ulteriore ossidazione, trasformante il gruppo aldeidico in carbossilico

$$\begin{matrix} -CO \\ | \\ CHO \end{matrix} \xrightarrow{N_2O_3} \begin{matrix} -CO \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

deducendolo dal fatto che fra i varii gas che si sviluppano durante la reazione si riscontra una notevole quantità di anidride carbonica; si potrebbe supporre infatti che avvenga una trasformazione simile a quella per mezzo della quale E. Fischer e O. Ruff [8] realizzarono il passaggio dagli acidi essonici ai pentosi per semplice ossidazione:

$$\begin{matrix} -CH.OH \\ | \\ COOH \end{matrix} \xrightarrow[\begin{matrix} -H_2O \\ -CO_2 \end{matrix}]{+O} -CHO$$

Nel nostro caso un derivato di un esoso darebbe origine per autoossidazione a un termine intermedio instabile, il chetoacido, (la cui

(8) Ber. **33**, 2142 (1900).

formazione può essere ammessa anche per la reazione di Fischer e Ruff) quindi, per eliminazione di anidride carbonica, a un derivato di un pentoso:

$$\begin{array}{l} -CO \\ \ | \\ COOH \end{array} \xrightarrow{-CO_2} -CHO$$

Il quale potrà subire ulteriori processi di ossidazione e di idrolisi. Difatti le mie determinazioni di peso molecolare sul prodotto finale conducono a valori poco elevati, ciò che autorizza a supporre trovarsi di fronte a una molecola relativamente semplice, forse un bioso. Ho iniziato altre ricerche per confermare questo risultato tentando l'idrolisi del composto onde vedere se i prodotti che ne risultano sono derivati di esosi o di pentosi, se essi siano fermentiscibili, e se siano o no dotati di potere rotatorio.

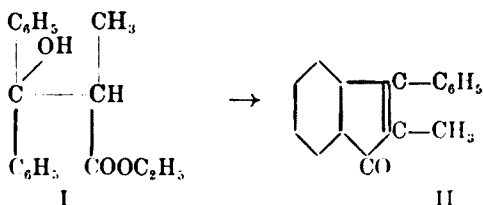
Firenze. — Laboratorio di Chimica Organica del R. Istituto di Studi Superiori. Agosto 1923.

---

de **FAZI Remo.** — **Studi intorno agli indoni. - V. Trasformazione dell'α-metil-β-fenil-indone in dimetil-difenil-traxoni per azione dei raggi ultravioletti. (Nota preliminare)** (¹).

Nelle mie precedenti ricerche (²) ho dimostrato che dall'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico (I) si può ottenere l'α-metil-β-fenil-indone (II), mentre nelle stesse condizioni di reazione l'etere etilico dell'acido β-difenil-lattico (III) dà il β-fenil-indone (IV) e i due difenil-truxoni (V e VI) (³):

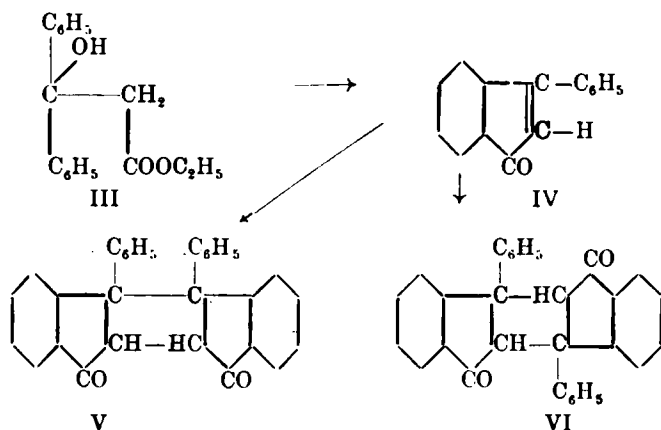
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & CH_3 \\ | \ \ OH & & | \\ C & — & CH \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOC_2H_5 \end{array} \quad \longrightarrow \quad C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C—C_6H_5 \\ \| \\ C—CH_3 \\ CO \end{array} \right.$$

I → II

(¹) Nota IV Questa Gazzetta **51**. I, 164 (1921). (²) Rend. accad. Lincei, **24**, 343, (1915) e questa Gazzetta, **46**, 1, 256, (1916). (³) Rend. Soc. chim. ital. vol. VII, serie II, 20 (1915); questa Gazzetta, **49**, II, 253, (1919) e Les progrès de la Chimie-

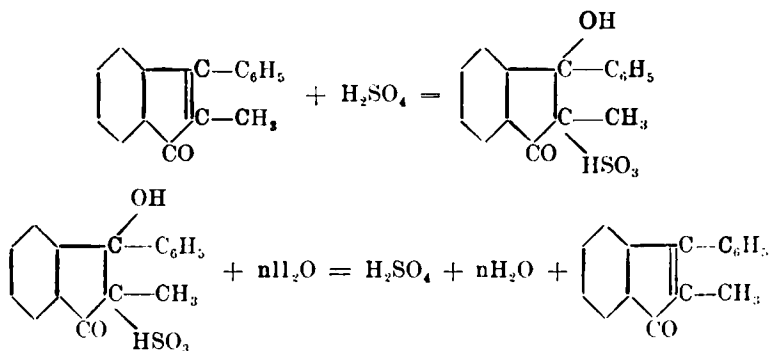
C_6H_5 OH C — CH_2 C_6H_5 $COOC_2H_5$
III

⟶ C—C_6H_5 C—H CO
IV

C_6H_5 C_6H_5 C — C CH—HC CO CO
V

C_6H_5 CO C—HC CH—C CO C_6H_5
VI

L'α-metil-β-fenil-indone invece per azione dell'acido solforico concentrato non dà alcun truxone: vi si discioglie colorando la soluzione in verde smeraldo, e versando questa su dei pezzi di ghiaccio, si ottiene l'indone inalterato, secondo la mia ipotesi (4):

C—C_6H_5 C—CH_3 CO $+ H_2SO_4 =$ OH C—C_6H_5 C—CH_3 CO HSO_3

OH C—C_6H_5 C—CH_3 CO HSO_3 $+ nH_2O = H_2SO_4 + nH_2O +$ C—C_6H_5 C—CH_3 CO

en 1920. pag. 127, traduzione di *A. Kling* dall'Annual Reports on the Progress of Chemistry for. 1920, vol. XVII.

Colgo questa occasione per affermare che mentre *Stoermer* e *Foester*, Ber. **52**, 1254, (1919) credono di essere stati i primi a fare la sintesi dei due difenil-truxoni, già quattro anni prima erano stati da me ottenuti. Ciò non ha importanza per me e si può anche scusare che ai detti autori siano sfuggite le mie ricerche, però insisto nel ricordare che con il metodo da me indicato i due difenil-truxoni si ottengono egualmente bene, partendo dall'etere etilico dell'acido β-difenil-lattico e senza ricorrere all'impiego dell'acido solforico concentrato con il 20 % di anidride solforica, cosa del tutto superflua.

(4) Questa Gazzetta, **51**, I, 164, (1921).

Perciò con questo metodo non era possibile tentare la sintesi dei dimetil-difenil-truxoni.

Ho creduto bene di seguire un'altra via, del tutto nuova, e che può avere un qualche interesse; e cioè di trasformare gli indoni in truxoni per mezzo dei raggi ultravioletti.

L'α-metil-β-fenil indone disciolto in benzolo è stato sottoposto, in un tubo di quarzo all'azione dei raggi ultravioletti emessi da una lampada in quarzo, a vapori di mercurio, di 1500 candele, posta alla distanza di venti centimetri dal recipiente.

Dopo 24 ore di esposizione ai raggi ultravioletti, nella parete del tubo più vicina alla lampada si incominciano a depositare numerosi cristalli che aumentano poi fino a ricoprire tutta la parete ed il fondo del recipiente; e dopo circa 70 ore di azione dei raggi ultravioletti si notano anche rari cristalli nella parete opposta del tubo.

Il prodotto così formato si separa per filtrazione; è costituito da prismi riuniti a stella, colorati in giallo intenso. Ricristallizzato dall'alcool etilico o dal benzolo è completamente bianco e fonde a 307-308°.

Il composto esposto alla luce solare si colora in giallo intenso e allo scuro ritorna quasi bianco; con i raggi ultravioletti assume una colorazione giallo cedrino e ritorna bianco alla luce. Senza entrare in merito ad alcune osservazioni fatte sui cambiamenti di colore, che saranno in seguito comunicate, molto probabilmente la sostanza è fototropa.

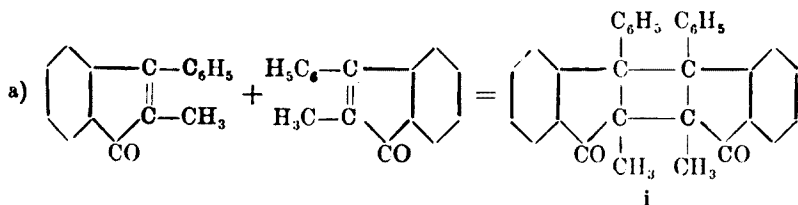
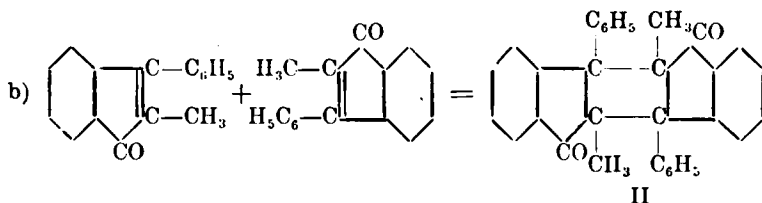
All'analisi dà risultati concordanti per l'α-metil-β-fenil-indone; è quindi certamente un dimero, un dimetil-difenil-truxone (I o II).

Dalla soluzione benzenica, dopo parecchi giorni, si depositano pochi cristalli debolmente colorati in giallo canario, che fondono a 259-260°. Per ora non mi è stato possibile studiare questo composto poichè si ottiene in piccola quantità, ma è molto probabile che sia un altro dimetil-difenil truxone (I o II) analogamente alla formazione dei due difenil-truxoni, già da me ottenuti.

a) $C_6H_4\begin{cases}C-C_6H_5\\ \| \\ C-CH_3\\ CO\end{cases} + \begin{cases}H_5C_6-C\\ \| \\ H_3C-C\\ CO\end{cases}C_6H_4 = $ $C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5)-C(C_6H_5)\\ | \qquad\qquad | \\ C(CH_3)-C(CH_3)\\ CO \qquad\qquad CO\end{cases}C_6H_4$

I

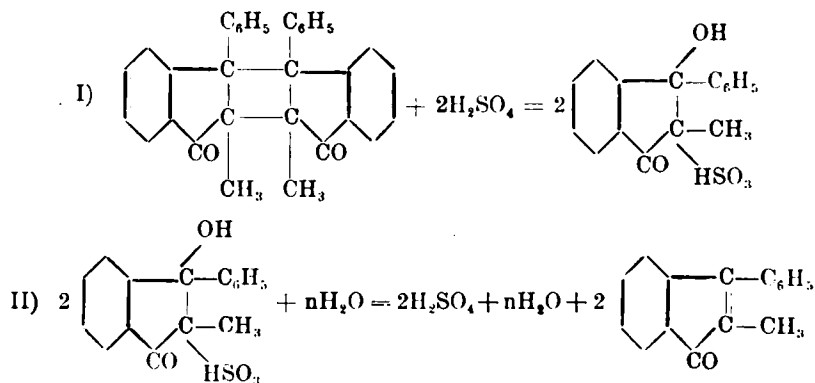
b) $C-C_6H_5$ H_3C-C CO + $C-CH_3$ H_5C_6-C CO = C_6H_5 CH_3 CO C — C C — C CO CH_3 C_6H_5

II

Poichè intendo completare e finire queste ricerche comunico ora i primi risultati allo scopo soltanto di prendere data e perciò non discuto le formule da attribuirsi a questi due composti e tanto meno il numero dei dimetil-difenil-truxoni che teoricamente possono sussistere e che sarà oggetto anche dei miei studi.

Ho potuto confermare con una semplice ed elegante dimostrazione che il composto fondente a 307-308° è un dimetil-difenil-truxone.

Ricristallizzato cinque volte dall'alcool etilico, dà sempre, con acido solforico concentrato una bella colorazione verde smeraldo (I), ho perciò subito immaginato che si riformasse l'α-metil-β-fenil-iudone ([5]). Infatti se la soluzione solforica di tale composto si getta su dei piccoli pezzi di ghiaccio, la colorazione verde passa al rosso e poi al giallo arancio, e si ottiene l'α-metil-β-fenil-indone (II): quindi il composto che fonde a 307-308° è un dimetil-difenil-truxone.

I) C_6H_5 C_6H_5 C — C C — C CO CO CH_3 CH_3 $+ 2H_2SO_4 = 2$ OH $C-C_6H_5$ $C-CH_3$ CO HSO_3

II) 2 OH $C-C_6H_5$ $C-CH_3$ CO HSO_3 $+ nH_2O = 2H_2SO_4 + nH_2O + 2$ $C-C_6H_5$ $C-CH_3$ CO

Mi riservo di volgere la mia attenzione all'azione della luce solare e dei raggi ultravioletti sugli altri indoni ed anche su alcuni truxoni.

Roma. — Laboratorio di Chimica Applicata della R. Scuola di Applicazione per gli ingegneri. Agosto 1923.

([5]) Questa Gazzetta, **51**, I, 161, (1921).

VANZETTI B. L. — **Sulla possibilità di separare gli isotopi del cloro per diffusione frazionata delle soluzioni di cloruro sodico.**

In occasione del I Congresso Nazionale di Chimica pura ed applicata, tenutosi a Roma nel giugno scorso, presentai una comunicazione col titolo: « Sulla possibilità di separare gli isotopi per diffusione frazionata in soluzione » [1], in cui descrivevo sommariamente il metodo da me adottato per tentare la separazione dei presunti isotopi del cloro [$Cl_{(35)}$ e $Cl_{(37)}$] segnalati dalle esperienze di Aston col suo « Spettrografo di masse ». Mi erano noti i tentativi fatti da tempo per la separazione di isotopi col metodo della diffusione allo stato gassoso, come esso fu applicato al Neon ed all'acido cloridrico e mi si era presentata spontanea l'idea di iniziare tentativi analoghi per i derivati salini del cloro in soluzione (cloruri). Alcune considerazioni molto semplici, che riporterò più avanti, mi avevano fatto intuire la difficoltà di giungere ad una efficace dimostrazione pro o contro, quando nel leggere la recente opera di Aston (*Isotopes*, E. Arnold ed. Londra 1922) mi cadde sotto occhio nel paragrafo 123 a pag. 138-9 l'accenno ad un possibile metodo di separazione « by migration velocity ot ions in gelatine » con la indicazione bibliografica: LINDEMANN, *Proceed. Roy. Soc.* **99** A, 104, (1921).

Per quel po' di conoscenza che ò sui processi di diffusione mi parve un po' azzardata l'affermazione, tuttavia mancandomi indicazioni più precise su esperienze esistenti in questo senso ed essendomi andati a vuoto i tentativi fatti per procurarmi il periodico in questione, decisi di iniziare subito alcune prove di diffusione, seguendo una linea molto semplice, ma, secondo ogni previsione, adatta a raggiungere lo scopo dimostrativo.

Le diffusioni e buona parte delle determinazioni analitiche furono da me compiute a Sassari nel laboratorio di Chimica Generale universitario, da me diretto, tra il febbraio e il luglio dell'anno in corso. Nelle vacanze estivo-autunnali, durante una sosta a Padova, mi fu possibile di riprendere e completare le determinazioni analitiche necessarie ad un completo e serio controllo [2] e in quel tempo potei anche

[1] Atti del 1 Congr. Naz. di Chimica Pura ed Applicata, pag. 120, Roma 1923.
[2] Mi è grato esprimere qui la mia riconoscenza per l'ospitalità cancessami dal Prof. Miolati nell'Istituto da lui diretto.

procurarmi il fascicolo riguardante la comunicazione di Lindemann. Essa si trova in una discussione generale sugli isotopi, a cui parteciparono sir J. J. Thomson, F. W. Aston, F. Soddy, T. R. Merton. In sostanza Lindemann cerca di calcolare quale probabilità esista per effettuare una separazione elettrolitica di ioni di due isotopi del medesimo elemento, ammettendo che essi abbiano differente velocità di migrazione in soluzione. Ponendo *M* la massa dell'ione, *m* quella della molecola del solvente e *l* il percorso libero medio, supposto eguale per i due isotopi, egli ricava per la velocità di migrazione:

$$v = \frac{l}{2m\sqrt{(3KT)}} \cdot \frac{2M + m}{\sqrt{(M)}} \quad \text{e} \quad \frac{1}{v}\frac{dv}{dm} = \frac{1}{2M} \cdot \frac{2M - m}{2M + m},$$

da cui si calcola, per es., per i due ioni isotopi del Cl, una differenza di circa 1,7 %. Egli afferma quindi che elettrolizzando una soluzione di elettroliti in un mezzo come la gelatina, dopo un certo tempo la testa della colonna dovrebbe contenere solo *uno* dei due isotopi; e si ripromette di averne la conferma sperimentale. Aggiunge pero subito: « In the above calculation the effect of hydration and association have not been taken into account ». Complicanze inevitabili!

Fu appunto in vista del processo di idratazione (solvatazione) che io ero rimasto scettico sulla possibilità di effettuare una separazione sensibile di ioni isotopi. Ancora: la considerazione che ioni tanto diversi per peso atomico, quali sono, p. es., il Cl, il Br e l'I, mostrano velocità di migrazione praticamente identiche — e se una differenza esiste, essa va piuttosto a vantaggio dei più pesanti — m'aveva distolto dal credere che una differenza sensibile potesse esistere nelle mobilità elettrolitiche di due ioni a masse così poco diverse (dato e non concesso che la velocità di migrazione, e quindi di diffusione, dipenda dalle masse anzichè dal volume) quali sarebbero quelle dei due isotopi del cloro. E quindi altrettando poco probabile che diverso sia il loro coefficiente di diffusione, data la stretta relazione che esiste tra i due valori, come risulta dalla formulazione di Nernst ed un poco anche dalle esperienze di diffusione eseguite da me parecchi anni or sono.

Ma se ormai è indiscutibile che un rapporto stretto, immediato, esiste tra velocità di diffusione e velocità di migrazione, altrettanto apparisce arbitraria la supposizione che la mobilità elettrolitica sia una semplice funzione della massa dell'ione. A meno che per massa dell'ione non s'intenda quella dell'ione solvatato, la quale forse à maggior diritto a tale nome.

Non mi consta se L. abbia tentato di applicare il suo concetto; solo in questi giorni ò potuto prender visione, sngli Abstr. della Società Chimica di Londra, di alcune prove eseguite da parecchi autori, sia seguendo il metodo elettrolitico, sia ricorrendo alla diffusione. Cosi J. Kendall ed E. D. Crittendem ([3]) applicarono il metodo proposto da L., tentando di trascinare il cloruro di sodio in agar-agar, e così pure alcuni sali di mercurio, di litio e di magnesio, ma senza alcun risultato; una nota di J. G. Pilley ([4]) rivendica di priorità in simile ricerca. E. Murmann ([5]) provò la diffusione su alcuni sali di uranio, di litio, di cloro (cloruri di Na e di Li), senza poter dimostrare una separazione, anche piccola, mentre separazione netta avverrebbe tra sali di Ni e di Co, la cui differenza tra pesi atomici è tanto lieve. Questi sostiene ragionevolmente che la velocità di migrazione dipende solo dal *volume* dell'ione, anzichè dal suo peso. Anche W. D. Harkins sviluppa in una serie di articoli ([6]) il tema della separazione dei vari isotopi, con metodi diversi, compreso quelle della diffusione. L'impossibilità, in cui mi trovo attualmente, di prender visione delle pubblicazioni originali, mi impedisce di valutarne la portata dei risultati.

PARTE SPERIMENTALE

Per raggiungere lo scopo di una rapida separazione dei prodotti delle diffusioni ò preparato due serie di esperienze parallele, ponendo sei dializzatori di diametro decrescente (da 20 cm. a 12.5) uno dentro l'altro, e mettendo in comunicazione tra loro le membrane mediante uno strato di acqua distillata dello spessore di circa 0,5 cm. La serie I, di sei pezzi, portava sottilissime membrane animali, quali sono fornite dalla pleura animale. La II serie, pure di sei pezzi era invece formata di carta pergamena, sottile e resistente. I due gruppi di dializzatori venivano posti a galleggiare sopra un grande volume (17 litri circa, contenenti 5 *chilogrammi* di sale) di soluzione *satura* di cloruro sodico depurato e si lasciava diffondere a temperatura ambiente (da 12° a 17° C.), favorendo l'agitazione del liquido, per rinnovare gli strati diffondenti a contatto delle membrane. Di tanto in tanto si prelevavano i liquidi dai singoli dializzatori e se ne determinava la densità, per conoscerne il titolo e quando si era raggiunta una conc. di circa 15 % nel

([3]) Proc. Nat. Acad. sci., **9**, 75 (1923) (v. J. Chem. Soc., Abstr. II, 282). ([4]) Nature, **111**, 848 (1923) (v. ibidem, p. 554). ([5]) *Oest.* Ch. Ztg, **26**, 14 (1923) (v. ib. p. 401). ([6]) J. Franklin Inst. **194** e **195** (1922) (v. ib. p. 115).

dializzatore superiore — il più lontano dalla soluzione originaria — si estraevano le rispettive soluzioni, che venivano raccolte separatamente e concentrate a saturazione. Le operazioni furono ripetute successivamente, fino ad accumulare *mezzo chilogramma* di cloruro, dal solo dializzatore superiore.

Di questo sale dializzato si preparava una soluzione satura e si iniziava una nuova serie di diffusioni, con apparecchi più piccoli, contenenti un numero maggiore di membrane (15) animali, o vegetali, separate tra loro da un velo d'acqua distillata. Presso ai dializzatori, posti sotto campana di vetro, si trovava costantemente un piccolo recipiente con toluene, per impedire lo sviluppo delle muffe. Dopo qualche giorno si prelevava il contenuto del dializzatore e si continuava la diffusione con nuova acqua fino ad aver raccolto tanta soluzione dializzata, da corrispondere a circa *50 grammi* di NaCl·

La soluzione satura di questi 50 gr. veniva posta a dializzare anche essa sopra una nuova serie di 15 dializzatori, analogamente alle precedenti, fino a raccogliere un dializzato di circa *5 grammi* di NaCl.

Quattro campioni delle diverse soluzioni: la primitiva (0), la prima dializzata (1), la seconda (2), e la terza (3) furono tirati a secco a b. m.; poi riscaldati i sali fino a distruggere completamente le traccie di sostanze organiche eventualmente presenti e ridisciolti in modo da avere soluzioni a concentrazioni adatte ai vari tipi d'analisi, a cui dovevano essere sottoposti.

Due metodi di dosamento ò scelto, che mi parvero i più adatti e suscettibili di controllo immediato:

1. il metodo della precipitazione con nitrato d'argento e successivo lavaggio, essiccamento a fusione incipiente, pesata, fusione totale del cloruro, nuova pesata, riduzione con idrogeno purissimo e calcolo del rapporto Ag Cl;

2. il metodo di Mohr: dosando del cloruro (rapporto NaCl Cl) mediante soluzione di nitrato d'argento, in presenza di cromato alcalino.

Tutte le prove furono eseguite *contemporaneamente* sui quattro campioni, in modo identico e con quantità eguali.

Il primo metodo, se eseguito con cura, ponendo attenzione sopratutto al lavaggio completo del cloruro argentico può dare risultati esattissimi e si può controllare la completezza della riduzione ridisciogliendo in acido nitrico puro l'argento ottenuto. Prima di procedere alla riduzione del cloruro d'argento ò preferito scaldarlo con precauzione, fino a fusione completa e per brevi istanti, per potere eventualmente allontanare la piccola crosta di riduzione, che può formarsi anche se le operazioni di precipitazione e di lavaggio furono condotte con gran cura,

di sera, a luce artificiale debole e priva di raggi attinici. Potei così confermare che la fusione completa e di breve durata non porta variazione di peso, controllabile alle solite bilancie al decimo di milligrammo. La massa fusa, prima di rapprendersi, appariva sempre come un liquido scorrevolissimo, trasparente, ambrato, che si conservava limpido anche dopo rappreso.

L'idrogeno impiegato nella riduzione fu preparato con zinco purissimo, da perizie chimico-legali e quindi privo anched'arsenico, e con acido cloridrico puro di media concentrazione. Il gas tuttavia veviva lavato ancora attraverso soluzioni di idrato alcalino, di permanganato potassico, di nitrato d'argento ed essiccato su calce e cloruro calcico. La riduzione s'incominciava ad una temperatura non troppo elevata, che veniva aumentata man mano, controllando il processo fino a peso costante. Purtroppo per le manchevoli condizioni del laboratorio e la mancanza di gas (!) la ricerca fu piuttosto lunga e faticosa, trattandosi di un numero rilevante di determinazioni, perchè si doveva ricorrere ad una lampada con soffieria a benzina. Nelle controprovee seguite più tardi a Padova potei impiegare il gas e lampade più adatte.

L'argento ottenuto dalla riduzione si presentava sempre di aspetto brillante, in foglio sottile e solubile in acido nitrico senza lasciare residuo.

Non ho preso in considerazione i resultati analitici, se non quando le prove eseguite sul medesimo campione di sale presentarono una concordanza, che tratteneva le oscillazioni nel peso atomico calcolato del cloro entro la seconda decimale, con differenze massime di $\pm$ 0,03. Ottenni così valori che non si scostarono molto per i tre campioni dializzati e solo apparvero un po' minori di quello iniziale — come già accennai nella comunicazione preliminare — non varcando però la seconda cifra decimale del peso atomico. Confermate con ulteriori determinazioni, tali piccole differenze non si sono però mai dimostrate proporzionali al numero delle dialisi subite dal sale. Devono quindi considerarsi come oscillazioni normali, inerenti al metodo, portato al limite della sensibilità.

Le prove analitiche eseguite col metodo volumetrico, furono anche più esplicite; non si ebbe mai un accenno a variazioni nel peso atomico del cloro; e le differenze piccolissime riscontrate — eseguendo come sempre le prove di confronto sui quattro campioni, con le precauzioni adottate per l'altro procedimento — rientrano sempre nei limiti dell'esattezza del metodo e sono, in questo caso, ancora minori. Per avere un'idea degli scarti si vedano, ad es., i seguenti numeri; facendo 35,46 il p. at. del cloro nel campione di partenza, si ebbero

per gli altri campioni, ottenuti con la diffusione, i seg. valori: 35,43, 35,45, 35,45.

Va da sè che in tutte queste prove e su tutti i campioni fu eseguita sempre rigorosamente la ricerca dei bromuri e degli ioduri, perchè la presenza loro, anche in piccole quantità, avrebbero potuto falsare i risultati analitici.

Sarebbe vano e ozioso tentare una formulazione esatta dell'effetto spiegato dal processo di soluzione compiutosi in apparecchi imperfetti e funzionanti in regime non costante (non si poteva mantenere il liquido in agitazione in tutti i sètti liquidi, nè eliminare l'azione dei sètti porosi); non v'à dubbio però che una differenza anche piccola nella velocità di diffusione nei due presunti ioni cloridici [$Cl_{(35)}$ e $Cl_{(37)}$] avrebbe dovuto manifestarsi, nel senso di un accumulo dei primi negli strati superiori del liquido, se è vero, come si afferma, che essi si trovano nel rapporto quantitativo di 3 a 1 (Aston). La differenza dovrebbe finire per avvertirsi nella prima decimale. Forse bisogna insistere più a lungo nella diffusione? Se è questione solo di tempo e di pazienza mi pare che varrebbe la pena di farlo.

Le esperienze fisiche che ci hanno messo a conoscenza di questi nuovi inquilini del sistema di elementi, sono certamente mirabili e degne di attenzione; ma fin'ora manca, per quanto io ne so, una prova *certa* delle loro separabilità. Nell'affermare avvenuta o dimostrata una separazione bisogna procedere con infinite cautele, perchè le più piccole quantità d'impurezze presenti possono trarre in inganno anche i più addestrati e prudenti. D'altra parte la Natura, nel cui seno i processi di diffusione possono e devono compiersi su vasta scala, non ci ha peranco presentati (a parte il Pb, la cui origine è altrimenti giustificata) gli stessi elementi con un peso atomico diverso.

Sassari. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Settembre 1923

VANZETTI B. L. — **Sul colorante del quarzo affumicato.**

Di tutte le ipotesi avanzate sulla natura dei corpi che conferiscono colorazione ai minerali per sè stessi privi di colore, o poco colorati, ben poche hanno ricevuto una indiscutibile conferma sperimentale e le interpretazioni più disparate sono venute ad incontrarsi su questo soggetto non privo d'interesse. Basti ricordare il caso tipico del cloruro di sodio roseo od azzurro e quello ancor più noto del quarzo affumicato.

I chimici che si sono accinti ad una minuziosa ricerca *analitica*, hanno dovuto confessare l'impotenza di questo metodo, e solo credettero di esser giunti ad una conclusione positiva, quando, partiti da preconcetti apparentemente giustificati, ottennero conferma della presenza di *tracce* dell'elemento cercato. In conclusione non tutti i chimici ed i mineralisti credono oggi che i coloranti del quarzo, p. es., siano proprio dei derivati del manganese, del titanio o del carbonio; e ci sono ragioni pro e contro l'ammissione che il colore del salgemma sia dovuto al sodio metallico piuttosto che allo zolfo, ecc.

Di fronte ai vani tentativi degli sperimentatori e al lungo dibattersi della questione in merito, viene spontanea la domanda, se realmente i metodi chimici sono insufficienti a dare una risposta certa e se non sia il caso di porre maggior fiducia nei metodi fisici, che possono permettere spesso una maggior finezza d'indagine. È un altro di quei punti, in cui fisica e chimica s'incontrano e sembrano volersi confondere insieme.

E qui a maggior ragione che in altri campi, perchè alcune delle colorazioni in questione sembrano esser dovute, anzichè a soluzioni vere e proprie, a sospensioni di varia finezza ed è noto che dal vario grado di dispersione si possono avere effetti di colore assai diversi, sia per trasparenza, come per riflessione; le soluzioni colloidali d'oro di Zsigmondy informino.

Ora noi sappiamo che c'è un mezzo per giudicare della esistenza di una sospensione minuta, in un liquido come in un solido disperdente, purchè le dimensioni dei granuli non scendano al di sotto di un certo limite, perchè possiamo render visibile il cammino di un raggio attraverso il sistema e sottoporre all'esame ottico il fascio luminoso, mediante il prisma di Nicol. Se la luce si manifesta polarizzata diciamo che si à effetto Tyndall, quindi sospensione di particelle nel mezzo disperdente.

Questa prima constatazione ò voluto mettere ad effetto su alcune varietà di quarzo affumicato e specialmente su un campione molto colorato (morione), facendo tagliare perpendicolarmente all'asse principale

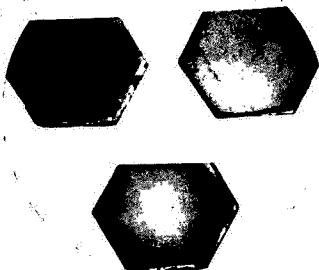
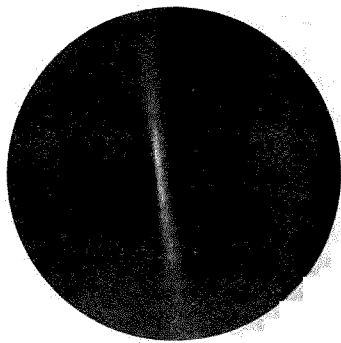



Fig. 1. Fig. 2.

di un prisma alcune tavolette di circa 0,5 cm. di spessore e facendo levigare accuratamente una delle faccie del prisma stesso (fig. 1)

Si può così osservare comodamente l'effetto di un raggio incidente perpendicolarmente alla faccia levigata e parallelamente alle faccie di .

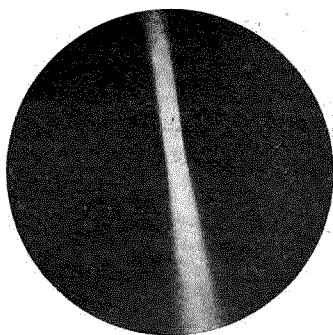
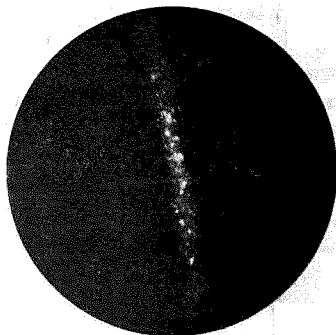



Fig. 3. Fig. 4.

sezione: non sempre il cammino del raggio è reso visibile, anche in campioni relativamente oscuri. Talora invece — particolarmente nei minerali a colorazione molto intensa e quasi opachi — si manifesta nettamente il fascio luminoso e la luce che lo compone apparisce polarizzata all'analisi ottica (v. fig. 2, 3, 4). L'osservazione può farsi diretta-

mente a occhio nudo. o meglio ancora con l'ausilio di una lente, o addirittura sotto l'ultramicroscopio. All'infuori delle inclusioni accidentali, non sono visibili granuli, ma il fascio appare pressochè continuo e la luce emanata è di ordine superiore. Dato l'ordine di grandezza dell'ingrandimento (1500 diametri; apparecchio a fessura di Zeiss-Jena, tipo Zsigmondy-Siedentopf. 1913, illuminazione arco), si conclude trattarsi di amicroni.

Rimaneva il dubbio che tale luminosità fosse dovuta ad altro materiale, che non fosse quello che s'impartiva il colore al quarzo. Si procedette quindi allo scoloramento mediante l'azione del calore.

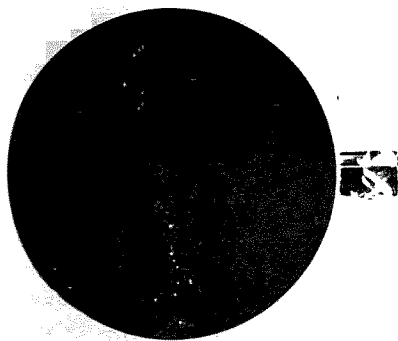
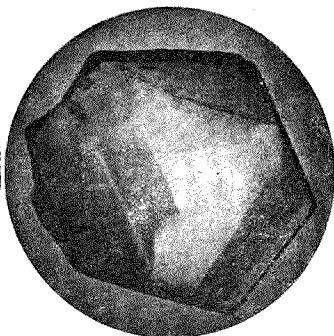



Fig. 5. Fig. 6.

Tale scoloramento avviene regolarmente, come di consueto, verso 300° ed è completo; il pezzo di cristallo che ne resta à tutto l'aspetto di un quarzo jalino naturale; non contiene più che alcune sospensioni microscopiche (vacuoli, o cristalliti, v. fig. 5) preesistenti e non eliminabili. Qualche cosa di analogo si è riscontrato in un'altro campione molto più trasparente e per la sua struttura ancora più tipico dei precedenti (fig. 6.). In esso si riscontra quella caratteristica successione di striature brune, parallele, che hanno l'aspetto di « pennellature » e che, più o meno, dànno effetto di Tyndall discontinuo, il quale scompare insieme al colore, in seguito a riscaldamento (fig. 7-8).

Ma qual'è la natura di questo colorante, che, pur esistendo in traccie, può conferire al minerale colorazioni così intense? Si tratta davvero di una sostanza estranea, o non piuttosto di uno stato fisico speciale, a cui corrisponde una determinata condizione di equilibrio? Che si tratti di carbonio non è stato dimostrato, e le vantate dimostrazioni lasciano scettici; che sia invece una sostanza colorante organica

poteva pensarsi nei tempi in cui la chimica dei coloranti organici, con la eco dei suoi progressi inauditi, metteva a rumore il campo scientifico. Ora tale ipotesi si è dimostrata anche in aperto contrasto col fatto che la colorazione, eliminata per azione del calore, può in parte ripro-

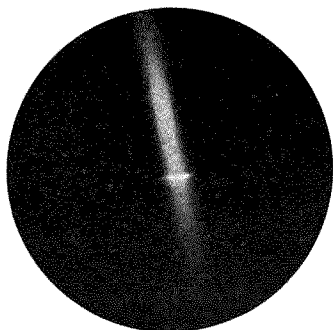
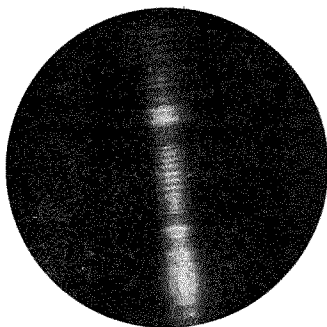



Fig. 7. Fig. 8.

dursi mediante azioni fisiche estranee [1]. Si presenta inoltre come perfettamente plausibile la supposizione che molte altre varietà di minerali colorati in modo diverso contengano come colorante la medesima sostanza in diversa concentrazione, o — soggiungiamo noi — la stessa sostanza in sospensione colloidale a granulo di diversa dimensione.

È assai significativo il fatto che tali colorazioni scompaiono quasi tutte intorno a 300° e la scomparsa è accompagnata da lento e graduale viraggio della tonalità.

Se si potesse dimostrare che anche dai quarzi più puri è possibile far emergere tali colorazioni, si potrebbe pensare ad una parziale scomposizione dell'ossido, con separazione p. es. di un sottossido e di Si, una parziale dissociazione rispondente ad una mutata condizione di equilibrio. In mancanza di una tale dimostrazione bisogna ammettere che la colorazione stessa dipenda veramente da sostanze estranee, incluse come impurezze durante la formazione del cristallo. Quest'ultima ipotesi sembra confortata dalla constatazione che ad alta temperatura il quarzo affumicato presenta una conduttività secondaria nella direzione dell'asse. Tale conduttività sembra dovuta alle impurezze contenute nel minerale e il suo valore varia perciò moltissimo, a seconda delle quantità di sostanze estranee contenute e del modo in cui vi sono distribuite.

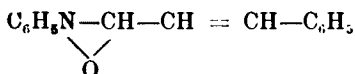
(1) *Dölter*, Handbuch der Mineralchemie ; *Schneider*, Pogg. Ann. **96**, 282 (1855). *v. Kraatz-Koschlau e L. Wöhler*, Tsch. min. Mitt. **18**, 304, 447 (1899) ecc.

Tra i metodi fisici da prendere in considerazione, per tentare di risolvere il problema del riconoscimento della natura chimica di tali intrusioni cromatiche, sembrerebbe degno di nota quello spettrofotometrico, specialmente se applicato allo studio dei graduali mutamenti di colore, durante lo scoloramento. Esso potrebbe servire sopratutto se usato di confronto con soluzioni, o sospensioni delle sostanze sospette preparate a parte, e tenendo conto della presenza del mezzo disperdente.

Sassari. — Istituto di chimica della R. Università. Settembre 1923

BIGIAVI Dino e MARRI Mario. — Reazioni del cinnamil-fenilnitrone.

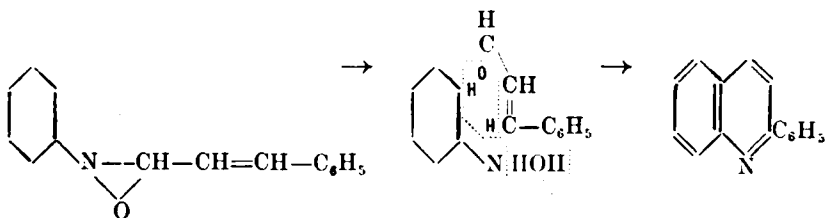
In una Inaugurai-Dissertation, edita a Basilea nel 1904, il Dr. H. Weitnauer (¹) descrive estesamente delle ricerche sopra la fenilisocinnamaldossima, eseguite in due anni nel laboratorio di chimica organica del Politecnico di Zurigo, allora diretto dal Prof. E. Bamberger. A quel tempo, come per tutti gli altri eteri all'azoto delle alchilossime, si attribuiva la formula ciclica al composto ottenuto per azione della fenilidrossilamina sopra l'aldeide cinnamica:

$$C_6H_5N-CH-CH=CH-C_6H_5 \quad (\text{N e CH uniti ad anello da O})$$

Diamo notizia delle reazioni che egli eseguisce sopra la fenilisocinnamaldossima, già descritta da Blaskopf fino dal 1896.

I. — Azione del calore. Al riscaldamento essa subisce una profonda alterazione: fonde a 155-156°, a 167° si decompone vivacemente con sviluppo gassoso e vapori gialli; si avverte un forte odore di carbilamina. Dalla massa di prodotti resinosi formatisi, egli isola l'anilina e tracce di una base, pure volatile in corrente di vapore, che egli suppone α-fenilchinolina.

(¹) *H. Weitnauer*, Zur Kenntniss des Phenylhydroxylamin u. des o-amidobenzaldehyds. Basel 1904. Per la trasformazione del cinnamilfenilnitrone in α-fenilchinolina, cf. anche *Bamberger* e *Weilhnauer*, **55**, 3376 (1922).

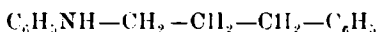
II. — Azione dell'acido acetico e solforico. Questa seconda reazione, che egli intitola « trasformazione della fenilisocinnamaldossima in α-fenilchinolina », è in realtà assai più complessa. Intanto Weitnauer da gr. 10 di sostanza ottiene appena 0,67 gr. della base terziaria, la cui formazione egli spiega secondo il seguente schema:

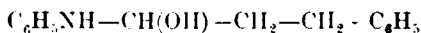
$$C_6H_4\langle N(O)-CH-CH=CH-C_6H_5 \rightarrow \text{(H, C, H O, CH, HC}-C_6H_5\text{, N HOH)} \rightarrow \text{(chinolina)}-C_6H_5$$

Secondariamente l'ossima, come vedremo dalle nostre esperienze, subisce facilmente altre trasformazioni per opera dell'acido solforico diluito e dell'anidride acetica; nella reazione, come è descritta da Weitnauer, essa è sottoposta ad un prolungato trattamento all'ebollizione di acido acetico e solforico.

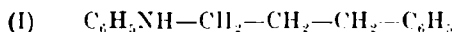
III. — Riduzione della fenilisocinnamaldossima. Come riducenti egli impiega sodio o amalgama di sodio e alcool assoluto: non si può dire dai dati riferiti da questo autore, che si giunga ad un determinato prodotto con rendimento soddisfacente:

Da 30 gr. di fenilisocinnamaldossima:

gr. 3,21 di base secondaria liquida:

$$C_6H_5NH-CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_5$$

gr. 2,1 di base secondaria solida (p. f. 90-90°,5):

$$C_6H_5NH-CH(OH)-CH_2-CH_2-C_6H_5$$

gr. 2,5 di azobenzolo; gr. 0.35 di benzidina, anilina, azossibenzolo carbilamina, acido cinnamico, alcool cinnamico e ancora 12 gr. di resine. La reazione, dunque, non segue una direzione determinata; i primi due prodotti soltanto possono dare un'idea di composti derivati dall'ossima; con precedimenti complicati vengono separati dalle altre sostanze (1). La base secondaria liquida:

$$(I) \qquad C_6H_5NH-CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_5$$

che si ottiene con miglior rendimento impiegando l'amalgama di sodio come riducente, bolle a 190-190°,5 a 8 mm., dà un cloridrato (p. f. 169-

170°) e un nitrato (p. f. 171°) facilmente idrolizzabili, una nitrosamina liquida.

La sua formazione, a nostro parere, non si spiega molto chiaramente con la formula ciclica per l'ossima, e ammettendo che l'anello $-N\!-\!-CH-$ (con O a ponte fra N e C) venga spezzato dall'idrogeno fra azoto e ossigeno:

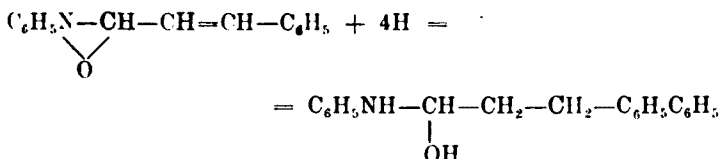
$-N(H)--CH(HO)-$ e conseguente formazione di un alcool secondario, perchè male si immagina che questo gruppo possa idrogenarsi ulteriormente.

Al secondo prodotto, del quale vogliamo parlare, la base secondaria solida, Weitnauer assegna la formula:

$$\text{(II)}\quad C_6H_5NH-CH(OH)-CH_2-CH_2-C_6H_5$$

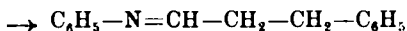
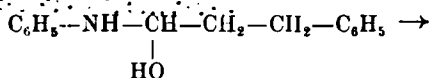
ricavandola dai dati di una sola analisi. Esso fonde a 90-90°,5 e si presenta in aghi *quasi* incolori, lucenti, poco solubili in etere, xilolo, ligroina; si scioglie in acido cloridrico, dà una nitrosamina semiliquida e un acetilderivato liquido, che egli non ha analizzato. Nessuna dimostrazione egli dà per la formula di questa base secondaria, che con la struttura ciclica dell'ossima spiega semplicemente:

$$C_6H_5N-CH-CH{=}CH-C_6H_5 + 4H =$$
(con O a ponte fra N e CH)

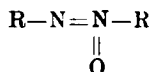
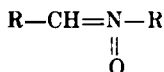
$$= C_6H_5NH-\underset{\displaystyle OH}{CH}-CH_2-CH_2-C_6H_5C_6H_5$$

Pur ammettendo [2] che una base secondaria di questo tipo, la quale contiene il suo gruppo $=NH$, legato da una parte ad un radicale negativo come il fenile, dall'altra ad un gruppo alcolico secondario, sia « facilmente solubile in acido cloridrico », non abbiamo la descrizione di un cloridrato da parte di Weitnauer. Inoltre un composto di questo tipo risulta un prodotto di addizione dell'anilina all'aldeide idrocinnamica; ora è noto che simili composti sono generalmente instabili, e nel caso presente si dovrebbe avere con grande facilità eliminazione di acqua e formazione della base di Schiff:

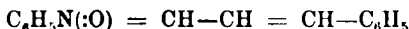
[2] *O. Dimrot* e *R. Zoeppritz* (Ber. **35**, 984 (1902)) hanno descritto diversi composti di addizione delle amine con aldeidi aromatiche, stabili come cloridrati.

$$C_6H_5-NH-\underset{\displaystyle HO}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-C_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5-N=CH-CH_2-CH_2-C_6H_5$$

oppure scissione in anilina e aldeide idrocinnamica. Weitnaner non accenna affatto nella sua pubblicazione a possibilità di questo genere forse per la stabilità del suo composto.

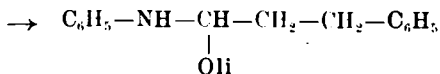
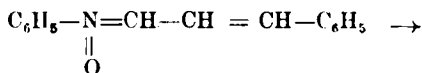
In questi ultimi anni, la formula ciclica per gli eteri N-alchilici delle ossime, detti da Pfeiffer nitroni, formula che non aveva alcuna base sperimentale, è stata sostituita, dopo gli studi di Angeli (3), da quella contenente due doppi legami cumulati, in analogia alla costituzione degli azossicomposti:

$$R-CH=\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{N}}-R \qquad\qquad R-N=\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{N}}-R$$

Quindi la fenilisocinnamaldossima o fenilcinnamilnitrone, invece dell'antica struttura, ha la seguente:

$$C_6H_5N(:O) = CH-CH = CH-C_6H_5$$

Proviamo ad esaminare, in relazione a questa, i due composti (I) (II). La base secondaria liquida (I) deriva in modo semplice per idrogenazione del nitrone (4), mentre, ammettendo per questo la formula ciclica, abbiamo visto che non era facile spiegarne la formazione.

Non altrettanto chiaramente, a prima vista, — se si vuole ammettese soltanto l'azione dell'idrogeno nascente — la formula di Angeli spiegherebbe la formazione della presunta base secondaria solida:

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{N}}=CH-CH = CH-C_6H_5 \rightarrow$$

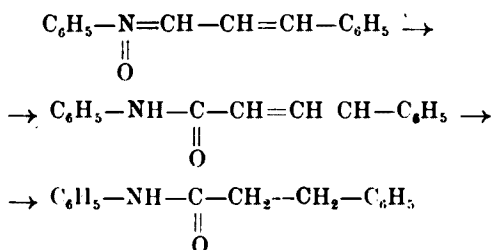
$$\rightarrow C_6H_5-NH-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-C_6H_5$$

E' quest'ultima considerazione che potrebbe indurre a tener presente l'antica formula ciclica. Ci proponiamo di dimostrarne l'errore, facendo vedere come la base (II), della quale abbiamo già fatto osser-

(3) Rend. accad. Lincei 18, II, 40 (1909). (4) Non escludiamo anche la possibilità che la base (I) derivi per la riduzione dell'idrocinnamanilide (v. segg.).

vare la poca probabilità di esistenza, debba identificarsi con l'anilide dell'acido idrocinnamico, la cui formazione si spiega con la formula di Angeli, ammettendo una migrazione dell'ossigeno dall'azoto al carbonio: ne risulta la cinnamanilide, che successivamente idrogenata, dà l'anilide dell'acido idrocinnamico:

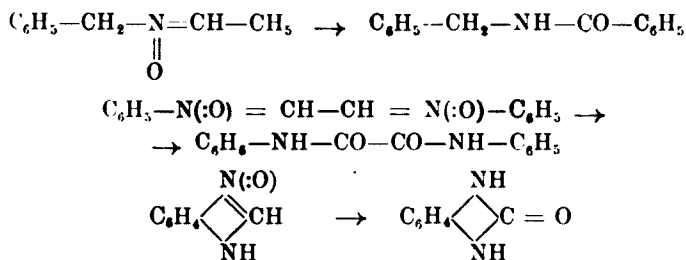
$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{N}=CH-CH=CH-C_6H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH\ CH-C_6H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-C_6H_5$$

Esiste ormai nella letteratura un grande numero di composti in cui si riscontra una simile trasposizione ([5]); per limitarci al caso dei nitroni, che colle nostre considerazioni ha più attinenza, citiamo alcuni esempi:

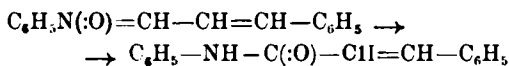
$$C_6H_5-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{N}=CH-CH_5 \longrightarrow C_6H_5-CH_2-NH-CO-C_6H_5$$

$$C_6H_5-N(:O)=CH-CH=N(:O)-C_6H_5 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5-NH-CO-CO-NH-C_6H_5$$

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}N(:O)\\ \\ NH\end{matrix}\rangle CH \longrightarrow C_6H_4\langle\begin{matrix}NH\\ \\ NH\end{matrix}\rangle C=O$$

Queste trasposizioni avvengono per lo più per azione delle anidridi, cloruri acilici, per riscaldamento ([6]), accompagnate da forte sviluppo di calore. Le nostre esperienze ci portano ad affermare che il cinnamilfenilnitrone viene dall'anidride acetica quantitativamente trasformato

([5]) *K. Miescher*, « Nitrone und Nitrene », pag. 20 Zürich (1918); *Alessandri*, considera la formazione delle anilidi, in certi casi, come un'ossidazione intramolecolare prodotta dall'ossigeno nitronico, questa Gazzetta **51**, 77 (1921). ([6]) E' da ricordarsi che il cinnamilfenilnitrone per azione del calore non subisce questa trasposizione, come risulta dall'esperienza di *Weitnauer*, e come più tardi ha constatato *Alessandri*, il quale trova fra i vari prodotti formatisi la cinnamilidenanilina, mettendo in relazione le trasformazioni operate dalla luce e dal calore, questa Gazzetta **51**, 77 (1921).

nell'acetilderivato della cinnamanilide in una reazione fortemente isotermica; per saponificazione di quest'ultimo si ottiene l'anilide:

$$C_6H_5N(:O)=CH-CH=CH-C_6H_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5-NH-C(:O)-CH=CH-C_6H_5$$

Dalla cinnamanilide (p. f. 154°) per riduzione catalitica, con idrogeno e nero di platino, anche senza limitare la quantità di idrogeno, si ha nettamente, con la saturazione del doppio legame etilenico, l'anilide dell'acido idrocinnamico. Questo composto cristallizza in aghi lucenti bianchissimi o in grossi cristalli tabulari, che fondono a 96-98°, risulta del tutto identico all'anilide che abbiamo preparata sinteticamente, scaldando per breve tempo anilina e acido idrocinnamico.

Abbiamo eseguito qualche esperienza per conoscere quest'anilide: dall'acido solforico diluito viene idrolizzata in anilina e acido idrocinnamico; non reagisce con cloruro di benzoile e con cloruro dell'acido benzolsolfonico; con anidride acetica dà un olio dal quale. dopo molto tempo, si separano cristalli della sostansa inalterata: l'acetilderivato lo abbiamo ottenuto per riduzione dell'acetilderivato della cinnamanilide e fonde a 45°; con acido nitroso dà una nitrosamina, che per azione ulteriore dei vapori nitrosi, fornisce nitrato di diazobenzolo; viene ridotta da alcool assoluto e sodio con formazione di anilina e di un'altra base, probabilmente la base secondaria liquida (I) (cloridrato p. f. 165°; secondo Weitnauer p. f. 169-170°).

Ritorniamo ora ai dati relativi alla base secondaria solida di Weitnauer: egli si trova ad avere isolato un composto, che si presenta in aghetti quasi incolori, fondenti a 90-90°,5; i dati di un'analisi (trov.: C %, 79,20; H %, 7,72; N %, 6,31) lo avvicinano ad una formula $C_{15}H_{17}ON$ (base secondaria (II)), (calc.: C %, 79,29; H %, 7,49, N %, 6,17), mentre sono ben lontani da $C_{15}H_{15}ON$ (idrocinnamanilide), (calc.: C %, 79,96; H %, 6,71; N %, 6,22). Egli non poteva pensare con quest'ultima formula $C_{15}H_{15}ON$ all'anilide dell'acido idrocinnamico, anche perchè si aveva di questo composto un dato di Hughes (*) molto incerto. Facciamo osservare inoltre, che contrariamente alla nostra aspettazione, le percentuali del carbonio di tre analisi da noi eseguite sulla nostra idrocinnamanilide sono inferiori da 0,5-1 % al calcolato, e quindi si avvicinano molto al dato di Weitnauer.

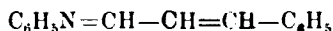
(*) Preparata per azione dell'anilina sul cloruro acilico dell'acido idrocinnamico, fonde a 92° ed è in aghi *gialli*. Ber. **25**, 747 R. (1892). Il colore, mentre si può spiegare per un composto che contenga più doppi legami. Rend. accad. Lincei **19**, I 653 (1910), non ammissibile per un composto che non ne contenga.

Se poi Weitnauer avesse pensato ad esaminare l'azione dell'alcolato sodico sopra il nitrone ([8]), prima di eseguire la riduzione con alcool e sodio, probabilmente avrebbe desistito dalle sue ricerche. L'alcolato sodico trasforma rapidamente il nitrone in un prodotto resinoso bruno, dal quale non abbiamo neppure tentato di ricavare sostanze cristalline.

Questo spiega come Weitnauer ottenga da 180 gr. di prodotto soltanto gr. 1,47 di base (II), ma ben 80 gr. di resine (l. c. pag. 60).

* * *

Abbiamo tentato la riduzione del cinnamilfenilnitrone seguendo altri metodi. Vogliamo anzitutto premettere che Alessandri ([9]) ha già studiato l'azione della luce su di esso: egli ottiene insieme ad altri prodotti, probabilmente di ossidazione, la cinnamilidenanilina:

$$C_6H_5N{=}CH{-}CH{=}CH{-}C_6H_5$$

Recentemente, mediante la riduzione catalitica, Cusmano ([10]) è passato dai nitroni alle idrossilamine. Dal difenil-N-fenilnitrone, anisil-N-fenilnitrone, fenil-N-fenilnitrone egli ha:

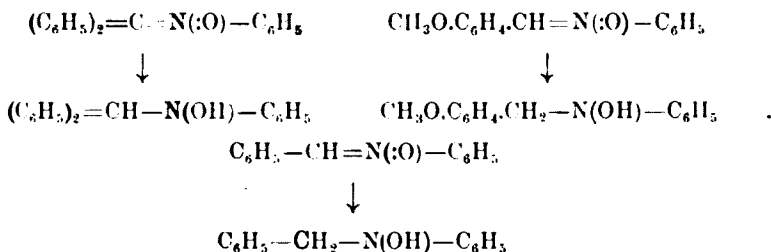
$$(C_6H_5)_2{=}C{=}N(:O){-}C_6H_5 \qquad CH_3O.C_6H_4.CH{=}N(:O){-}C_6H_5$$

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$

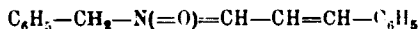
$$(C_6H_5)_2{=}CH{-}N(OH){-}C_6H_5 \qquad CH_3O.C_6H_4.CH_2{-}N(OH){-}C_6H_5 \quad .$$

$$C_6H_5{-}CH{=}N(:O){-}C_6H_5$$

$$\downarrow$$

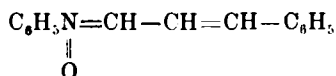
$$C_6H_5{-}CH_2{-}N(OH){-}C_6H_5$$

Abbiamo cercato di isolare dal nostro nitrone la idrossilamina, idrogenata nel doppio legame cinnamico, ma ci siamo trovati di fronte ad un prodotto facilmente ossidabile. E' costituito senza dubbio da un'idrossilamina l'olio incoloro che si ottiene dalla riduzione con nero

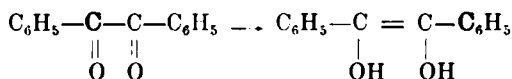
([8]) In alcuni aldonitroni, contenenti il gruppo —CA₂—R, l'etilato sodico fa avvenire lo scambio del doppio legame N == C con migrazione di un atomo di idrogeno. *Miescher*, l. c. pag. 27; il benzilcinnamilnitrone

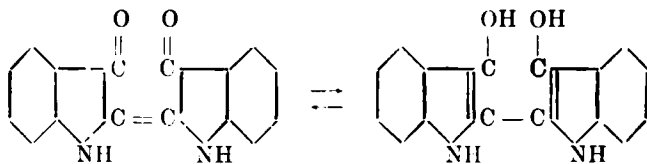
$$C_6H_5{-}CH_2{-}N(=O){=}CH{-}CH{=}CH{-}C_6H_5$$

rimane inalterato. *Neubauer*, Ann. **298**, 192 (1897). ([9]) Rend. accad. Lincei **19**, II, 122 (1910). ([10]) Questa Gazzetta **51**, 306 (1921).

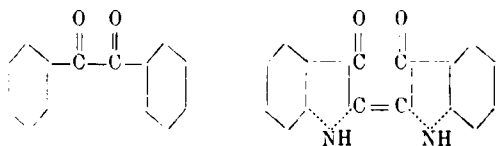
di platino e idrogeno; annerisce subito l'ossido giallo di mercurio, all'aria si colora rapidamente in giallo, rigenerando con facilità il nitrone. Non ci è stato possibile fissare quest'idrossilamina sotto forma di qualche derivato, perchè cloruro di benzoile, anidride acetica, isocianato di fenile la trasformano, appena formata, in sostanze oleose scure, dense.

Una differenza così notevole nel comportamento del prodotto di riduzione di questo e degli altri nitroni, esaminati da Cusmano, non può esser dovuta che alla presenza di doppi legami coniugati nella molecola:

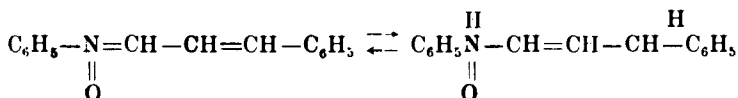
$$C_6H_5N(=O)=CH-CH=CH-C_6H_5$$

In alcuni casi di sostanze con doppi legami coniugati, si fissano alla estremità due atomi di idrogeno, con formazione di un doppio legame intermedio, come è stato osservato da Thiele ([11]): così dal benzile si prepara sotto forma di diacetilderivato, un diossistilbene instabile, per la tendenza che ha a trasformarsi in desossibenzoino:

$$C_6H_5-C(=O)-C(=O)-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-C(OH)=C(OH)-C_6H_5$$

Esempio che ancor più si avvicina a quello del nostro nitrone, è la riduzione dell'indaco a leuco-indaco, che, come è noto, rigenera la sostanza di partenza ([12]):

$$\text{indaco: } C_6H_4 \langle C(=O) \rangle \langle NH \rangle C=C \langle C(=O) \rangle \langle NH \rangle C_6H_4 \rightleftarrows \text{leuco-indaco: } C_6H_4 \langle C(OH) \rangle \langle NH \rangle C-C \langle C(OH) \rangle \langle NH \rangle C_6H_4$$

([11]) Ann. **306**, 142 (1899). ([12]) L'analogia di comportamento alla riduzione fra benzile e indaco, si può spiegare imaginando che il secondo differisce dal primo per l'inserzione del gruppo —CH = CH— (con gli idrogeni sostituiti): composti che differiscono fra loro per tale gruppo, presentano analogie in certi casi. *Angeli*, Rend. Accad. Lincei **30**, [II] 343 (1921).

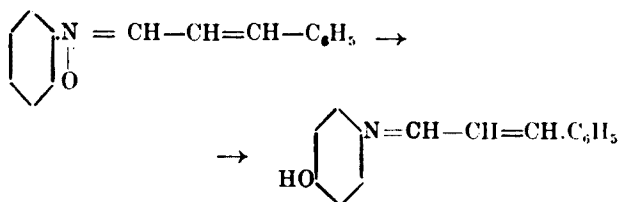
$$C_6H_5-C(=O)-C(=O)-C_6H_5 \qquad C_6H_4 \langle C(=O) \rangle \langle NH \rangle C=C \langle C(=O) \rangle \langle NH \rangle C_6H_4$$

Così si potrebbe immaginare che avvenisse l'idrogenazione del nostro nitrone, che riperderebbe con grande facilità i due atomi di idrogeno addizionati:

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{N}=CH-CH=CH-C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{H}{N}}-CH=CH-\overset{H}{C}H-C_6H_5$$

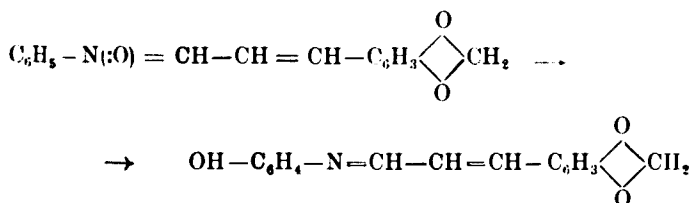
* * *

L'ossigeno nitronico migra, come abbiamo visto, per azione dell'anidride acetica, dall'azoto al carbonio contiguo, con conseguente formazione di un'anilide. Tenendo presente che il nitrone ha la struttura di un'arilidrossilamina sostituita, può al pari di questa, in certe condizioni, far migrare il suo ossigeno nel nucleo in posizione para all'azoto.

Con acido solforico diluito si perviene facilmente dal cinnamilfenilnitrone alla base di Schiff del para-aminofenolo:

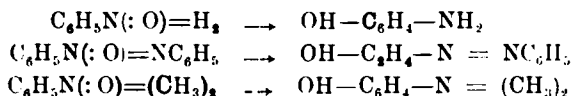
$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{|}}{N}=CH-CH=CH-C_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow HO-C_6H_4-N=CH-CH=CH.C_6H_5$$

Già fin dal 1910 Angeli, Alessandri e Pegna ([13]) nelle stesse condizioni di esperienza, avevano ottenuto un derivato analogo:

$$C_6H_5-N(:O)=CH-CH=CH-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow OH-C_6H_4-N=CH-CH=CH-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$$

Trasposizioni di questo genere si verificano in composti che hanno analogia coi nitroni. Basta citare l'azione dell'acido solforico diluito sopra i composti:

([13]) Rend. accad. Lincei 19, [I] 650 (1910).

$$C_6H_5N(:O)=H_2 \longrightarrow OH-C_6H_4-NH_2$$
$$C_6H_5N(:O)=NC_6H_5 \longrightarrow OH-C_6H_4-N=NC_6H_5$$
$$C_6H_5N(:O)=(CH_3)_2 \longrightarrow OH-C_6H_4-N=(CH_3)_2$$

Sopra altri nitroni l'acido solforico ha azione idrolizzante ripristinando aldeidi o chetoni e arilidrossilamina.

PARTE SPERIMENTALE.

I. *Riduzione catalitica del cinnamilfenilnitrone.*

Gr. 3 di nitrone, fondente a 153°, finamente polverizzato, si sospendono in 50 cc. di etere anidro e si tengono agitati in presenza di idrogeno e di 0,3 gr. di nero di platino. Dopo 4 ore sono stati assorbiti circa 600 cc. di idrogeno; la sostanza è passata in soluzione e l'etere è appena colorato in giallo. Filtrato dal platino e distillato l'etere, il residuo oleoso si colora rapidamente in giallo-arancio. Si separano minuti cristallini gialli, che lavati con etere, per liberarli da una piccola parte rimasta oleosa, fondono a 150° e il punto di fusione misto con il ni trone si mantiene alla stessa temperatura.

Una parte del liquido etereo dopo la riduzione con platino e idrogeno, trattata con ossido giallo di mercurio, annerice questo rapidamente; per svaporamento del solvente si ottiene il nitrone di partenza.

Una seconda porzione del liquido etereo si tratta con isocianato di fenile e si tiene chiusa per circa un mese. La soluzione passa ad un colore giallo-marrone e lentamente separa cristallini cubiformi di difenilurea.

Si scioglie in piridina una terza porzione del liquido etereo, dopo distillazione del solvente, e subito si tratta con cloruro di benzoile. Dopo circa 24 ore la soluzione giallo-bruna si versa in acqua; e si ha separazione di un olio rosso arancio, che non siamo riusciti a far cristallizzare.

II. *Riduzione catalitica della cinnamilidenanilina.*

La cinnamilidenanilina, che si prepara come le altre basi di Schiff, per azione dell'anilina sopra l'aldeide cinnamica: ricristallizzata da benzolo, fonde a 107°.

Gr. 0,7 della base si sciolgono in 20 cc. di etere anidro: si aggiungono 0,2 gr. nero di platino e si agita in presenza di idrogeno per

due ore; vengono assorbiti 150 cc. di idrogeno. Dal liquido etereo, pressochè incoloro, si ha dopo svaporamento dell'etere, un olio densissimo che si colora in giallo-verdastro, che non cristallizza.

III. *Azione degli acidi minerali sul nitrone.*

Gr. 3 di sostanza si sospendono in 270 cc. di acido solforico al 20 %; si scalda all'ebollizione per nn minuto: il nitrone passa in soluzione colorando in rosso-mattone il liquido. Per raffreddamento si hanno lunghi aghi rossi, lanosi (gr. 3), insolubili in benzolo; dall'alcool si separano aghetti che si decompongono fra 185-220°. Si tratta evidentemente del solfato di cinnamiliden-p-aminofenolo, perchè dalla soluzione acquosa, per aggiunta di cloruro di bario si ha un precipitato di solfato di bario. Questo sale polverizzato in mortaio insieme a carbonato sodico e qualche goccia d'acqua diviene giallo; si lava con acqua e si filtra.

Si ha il cinnamiliden-p-aminofenolo come polvere giallo-verdastra, poco solubile in benzolo e in etere, solubile a caldo in alcool, da cui per raffreddamento si separa in prismetti lucenti giallo verdi, che a 180° imbruniscono e fondono a 195-197° in un liquido bruno.

trov. %: N 6,40.

per $C_{15}H_{13}ON$ calc. : 6,28.

Il composto rimane inalterato per azione della potassa alcolica.

IV. *Azione dell'etilato sodico sul nitrone.*

Gr. 0,5 di nitrone ben asciutto si trattano con alcolato sodico (20 cc. di alcool assoluto in cui sono stati disciolti gr. 1,5 di sodio). Il nitrone passa in soluzione; il liquido assume una colorazione bruna che si intensifica scaldando per 5 minuti a ricadere. Si versa in acqua e si separa una massa resinosa bruna che ha odore di isonitrile e non cristallizza neppure dopo trattamento con nero animale in soluzione eterea.

V. *Azione dell'anidride acetica sul nitrone.*

Acetilderivato della cinnamanilide.

Si versano 65 cc. di anidride acetica in una bevuta contenente 14 gr. di nitrone polverizzato. Il composto comincia a passare in soluzione con colorazione bruna. Dopo circa 5 minuti il liquido comincia a ri-

scaldarsi e presto raggiunge la temperatura di 80°; si raffredda un poco con acqua corrente, senza però abbassare troppo la temperatura. Dopo circa un quarto d'ora il riscaldamento è cessato e si ha la separazione di una massa di aghetti giallastri. Si aggiunge acqua e si decompone l'eccesso di anidride acetica con carbonato sodico; si filtra alla pompa e si asciuga. Si scioglie a caldo in circa 60-70 cc. di benzolo, in cui non è molto solubile, e per raffreddamento dal liquido bruno si separano cristalli aghiformi di acetilderivato della cinnamanilide fondenti a 130-133°. Ricristallizzato per due volte dallo stesso solvente fonde a 138-139°. Rendimento quasi quantitativo.

trov. %: N 5,55.
per $C_{17}H_{15}O_2N$ calc. : 5,28.

VI. Anilide dell'acido cinnamico.

Abbiamo preparato questo composto per saponificazione del suo acetilderivato. La saponificazione con potassa alcoolica avviene rapidamente; prolungando l'azione degli alcali si ha anche in quantità rilevante l'idrolisi dell'anilide in anilina e acido cinnamico.

L'acetilderivato si tratta con un eccesso di potassa metilalcoolica; si ha un leggero riscaldamento; si tiene per 3 o 4 minuti immerso in bagno a 70-80° e poi si diluisce con acqua. Si filtra, si asciuga e si scioglie in molto benzolo. Si hanno cristallini tabulari rifrangenti che fondono tra 145-150°. Dopo qualche cristallizzazione fonde a 152-154° [14] in un liquido leggermente giallo. L'anilide è poco solubile in etere, meno ancora in ligroina, assai più in alcool, benzolo, acido acetico.

Il punto di fusione misto con il nitrone è 120-140°.

trov. %: C 80,86; H 6,02; N 6,36.
per $C_{15}H_{13}ON$ calc. : 80,7 5,8 6,3.

VII. Anilide dell'acido idrocinnamico.

a) Per riduzione catalitica della cinnamanilide [15].

Gr. 5 dell'anilide dell'acido cinnamico si sospendono in 100 cc. di etere etilico anidro; si aggiungono gr. 0,4 di nero di platino e si agita in presenza di idrogeno fino a che non si nota più assorbimento

[14] Nel *Beilstein*, il p. f. dell'anilide è 151°. [15] Contrariamente a quanto avviene per il nitrone, l'isomera cinnamanilide, che pur contiene doppi legami coniugati, in questo caso addiziona nettamente due atomi di idrogeno.

di idrogeno (circa dopo 3 ore). Filtrato e poi distillato l'etere, si ha una lastra di cristalli bianchi dell'anilide dell'acido idrocinnamico aderenti al fondo della bevuta, che fondono a 93-95°. Il composto è molto solubile in etere, in benzolo, in acido acetico, poco anche a caldo in ligroina (p. e. 50-75°). Si purifica ([16]) la sostanza facendola bollire a ricadere per 2 ore con 300 cc. di questo solvente e filtrando: per raffreddamento cristallizza in sottili aghi lucenti bianchissimi fondenti a 98°.

trov. %:	C 79,39 ;	H 7,25 ;	N 6,15.
	79,17	7,18	6,40.
	78,93	6,93.	
per $C_{15}H_{15}ON$ calc. :	79,96 ;	6,71 ;	6,22.

Sopra l'anilide dell'acido idrocinnamico abbiamo eseguito una determinazione di peso molecolare.

Sost. gr. 0,6195 sciolta in gr. 10,80 di acido acetico ha dato un abbassamento di 0°,95 del punto di congelamento.

p. m. trov. = 235,4 p. m. calc. = 220.

b) Per azione dell'anilina sull'acido idrocinnamico.

Abbiamo preparato l'acido idrocinnamico seguendo il metodo di Erlenmeyer e Alexejeff per riduzione dell'acido cinnamico con amalgama di sodio. Per aver l'acido subito puro, abbiamo trattato la soluzione debolmente alcalina, con permanganato al 2 % fino a colorazione rossa persistente per 10 minuti. L'acido idrocinnamico si separa con acido solforico diluito in gocce oleose che in ghiaccio solidificano e fondono a 48-49°,

Gr. 2 di acido così purificato si scaldano all'ebollizione a fiamma diretta con gr. 1,4 di anilina. Dopo 20 minuti circa si ha nel refrigerante una forte condensazione di vapore d'acqua ; si interrompe allora il riscaldamento e il liquido giallo-bruno si rapprende in una massa cristallina, che dopo essere stata polverizzata si lava accuratamente con acido cloridrico diluito. Si asciuga e si cristallizza da molta ligroina (p. e. 50-75°): si hanno agglomerati di minuti aghetti bianchi fondenti

([16]) Poichè le impurezze abbassano il punto di fusione dell'anilide, abbiamo sciolto gr. 0,5 di questa in cc. 30 di acido acetico glaciale ed aggiunto permanganato in polvere sottile fino a colore roseo persistente per 10 minuti. Abbiamo diluito con acqua, filtrato e lavato accuratamente ; il precipitato, asciutto, fatto bollire a ricadere per breve tempo con etere anidro e filtrato, ha dato per concentrazione del solvente cristalli tabulari trasparenti a p. f. 97-99°. Su questo prodotto, così purificato, abbiamo eseguito la terza analisi.

a 94-97°. Il p. f. misto colla sostanza ottenuta precedentemente si mantiene a 94-97°.

trov. %: C 78,75 ; H 6,91.
per $C_{15}H_{15}ON$ calc. : 79,96 6,71.

VIII. Proprietà dell'anilide dell'acido idrocinnamico.

L'anilide è stabile all'azione della potassa alcolica, contrariamente a quanto avviene per la cinnamanilide; viene invece rapidamente saponificata a caldo dall'acido solforico diluito.

L'anilide viene ridotta dal sodio e alcool: gr. 0,5 di sostanza si sciolgono in cc. 30 di alcool assoluto, e si aggiunge sodio fino a che reagisce con alcool; si scalda all'ebollizione, si distilla l'alcool aggiungendo un poco di acqua, poi si diluisce il residuo con acqua e si estrae con etere: per svaporamento del solvente rimane un olio giallo-marrone nel quale si identifica l'anilina nettamente, e un'altra base, probabilmente la base secondaria liquida di Weitnauer, perchè dà un cloridrato, che lavato con etere si presenta in lamelle scagliose bianche fondenti a 165° (mentre W. trova 169-170°).

L'anilide non reagisce con cloruro di benzoile, con il cloruro dell'acido benzolsolfonico, con isocianato di fenile; scaldato brevemente con anidride acetica dà un olio giallo-chiaro, dal quale dopo molti giorni si separano cristalli raggiati della sostanza di partenza, fondenti a 95°.

Con acido nitroso dà probabilmente una nitrosamina: la reazione sembra non avvenga completamente trattando la soluzione acetica con eccesso di nitrito sodico. Facendo passare una corrente di vapori nitrosi sulla soluzione eterea dell'anilide si separano cristallini bianchi di nitrato di diazobenzolo, che a 85° esplodono violentemente; esso deriva certamente dall'azione ulteriore dell'acido nitroso sopra la nitrosamina.

IX. Acetilderivato dell'idrocinnamanilide.

Gr. 2 di acetilderivato della cinnamanilide, fondente a 138°, si sciolgono in circa 70 cc. di etere anidro e si agitano con nero di platino finchè non si ha più assorbimento di idrogeno. Si filtra, si distilla l'etere; rimane un olio incoloro in seno al quale, dopo 15 giorni, si sono formati alcuni grossi cristalli, fondenti a 36-38°, del sistema trimetrico; il resto del liquido oleoso viene allora per sfregamento facilmente innescato e cristallizza tutto. Esso è molto solubile nei vari sol-

venti, poco in ligroina (p. e. 35-50°). Ricristallizzato per lunga ebollizione con molto di questo solvente, si separa lentamente in minuti cristalli rifragenti che fondono a 45°.

trov. %: C 75,91 ; H 6,54 ; N 5,32.
per $C_{17}H_{17}O_2N$ calc. : 76,4 6,4 5,24.

Il composto dà per trattamento con potassa alcoolica l'anilide p. f. 98°.

Dei bei cristalli trimetrici (p. f. 36 38°) di quest'acetilderivato è stata eseguita l'analisi cristallografica nel Laboratorio di Mineralogia di questo Istituto. I cristalli di dimensione non superiore ai 5 mm. si presentano in aggruppamenti paralleli o subparalleli, trasparenti incolori o anche torbidi, lattescenti forse per incipiente decomposizione. Le facce dànno imagini discrete, che permettono determinazioni attendibili.

I cristalli sono costituiti da due zone facenti tra loro l'angolo calcolato di 89°,16'; in ogni zona le facce sono disposte simmetricamente. L'angolo fra le zone assai prossimo a 90° e la distribuzione simmetrica delle facce in ogni zona permettono di considerare con molta probabilità questa sostanza come trimetrica.

Una delle zone si è considerata parallela all'asse verticale ed una all'asse orizzontale e con tale orientazione si sono potute identificare le forme:

{100} {010} {001} {110} {011} {210} {012}

con i seguenti valori angolari, medie di varie misure:

001 : 012 = 13°,35'
001 : 011 = 25°,15'
010 : 110 = 53°,53'
010 : 210 = 69°,40'
011 : 110 = 76°,20'

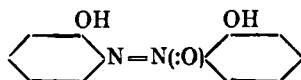
I rapporti parametrali, dedotti da questi dati, sono:

a : b : c = 0,4716 : 1 : 0,7287.

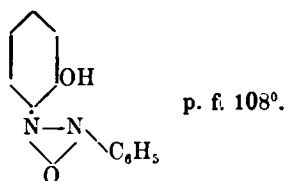
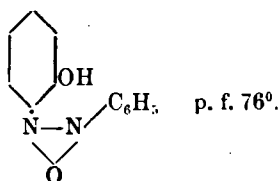
Firenze. — Laboratorio di chimica organica del R. Istituto di Studi Superiori. Ottobre 1923.

BIGIAVI Dino e POGGI Raoul. — Ricerche sopra gli orto-ossi-azossicomposti.

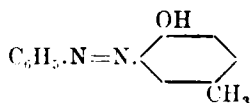
La letteratura chimica fornisce pochi dati sugli azossicomposti che contengono un ossidrile in posizione orto al gruppo azoico. Si conoscono: L'o-o'-azossifenolo:

$$\overset{OH}{C_6H_4}-N=N(:O)-\overset{OH}{C_6H_4}$$

preparato da O. Baudisch per ossidazione dell'etere toluolsolfonico dell'o-ossifenilidrossilamina, è descritto come una sostanza giallo-chiara fondente a 154-155°, solubile in potassa canstica, capace di dare sali complessi [1].

I due o-ossiazossibenzoli, che E. Bamberger [2] descrive fino dal 1900, considerandoli, con riserva, come stereoisomeri:

$$HO\cdot C_6H_4-\underset{\backslash O/}{N-N}-C_6H_5 \quad \text{p. f. } 76^0. \qquad HO\cdot C_6H_4-\underset{\backslash O/}{N-N}\!\!\diagdown C_6H_5 \quad \text{p. f. } 108^0.$$

sono composti solubili negli idrati alcalini, che presentano, come vedremo, alcune differenze nel loro comportamento chimico, tali da permettere di assegnare loro le due strutture isomere degli azossicomposti, stabilite da Angeli. Si preparano per azione degli alcali sul nitrosobenzolo, ma con un rendimento così scarso che lo stesso Bamberger dice di non averli potuti studiare esaurientemente.

Allo scopo di descrivere con qualche maggior dettaglio questa classe di composti, ci siamo serviti del metodo generale di preparazione degli azossicomposti per ossidazione con acido peracetico dei rispettivi azoderivati. Abbiamo preso in esame un azocomposto di facile preparazione, che contenesse l'ossidrile in orto all'azoto, quale è il prodotto della copulazione del cloruro di diazonio con il p-cresolo:

$$C_6H_5.N=N.\overset{OH}{C_6H_3}\underset{CH_3}{}$$

[1] Ber., **50**. 332 (1917). [2] Ber., **33**. 1952 (1900); Ber., **35**, 1617 (1902).

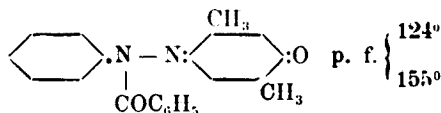
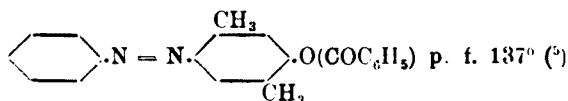
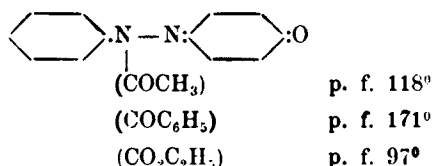
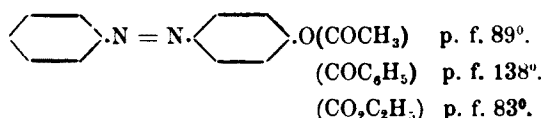
Da questo, appunto, in modo semplice e con buon rendimento, abbiamo ottenuto due benzolazossicresoli isomeri, i quali sono due orto ossiazossicomposti.

Lo studio del benzolazocresolo ci permette di portare qualche contributo alla tanto discussa questione se ai composti contenenti l'ossigeno del nucleo in posizione orto all'azoto azoico si debba attribuire struttura ossiazoica o chinonfenilidrazonica. Tale questione è già stata risolta per i para-ossiazocomposti in favore della struttura ossidrilica, da quando Mc. Pherson [3] e Willstätter [4] trovarono che gli acilderivati del benzolazofenolo sono diversi dai composti risultanti dal benzochinone e le acilfenilidrazine asimmetriche:

$.N = N.$ $.O(COCH_3)$ p. f. 89°.
(COC_6H_5) p. f. 138°.
$(CO_2C_2H_5)$ p. f. 83°.

$.N - N:$ $:O$
$(COCH_3)$ p. f. 118°
(COC_6H_5) p. f. 171°
$(CO_2C_2H_5)$ p. f. 97°

CH_3
$.N = N.$ $.O(COC_6H_5)$ p. f. 137° [5]
CH_3

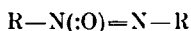
CH_3
$.N - N:$ $:O$ p. f. {124° / 155°}
COC_6H_5 CH_3

Per gli orto-derivati una tale differenza non è stata riscontrata; in alcuni casi Me Pherson ha constatato l'identità dell'acilderivato preparato o dall'o-chinone o per eterificazione dell'azofenolo. Oltre a questa ultima proprietà, considerazioni quali la difficile solubilità in alcali [6], il non combinarsi con ammoniaca in solvente anidro, e altre ricerche

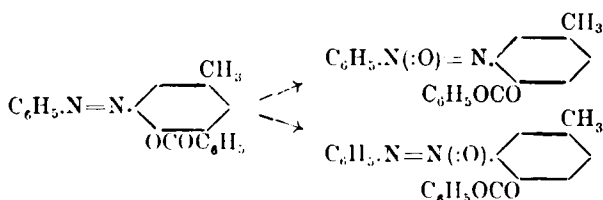
(3) Ber., **28**, **2415** (1895); Chem. Zentr., **71**, 30 (1900) (4) Ber., **40**, 1432 (1907).
(5) *Auwers* e *Michaelis*, Ber., **47**, 1303 (1914). (6) *Dimroth* e *M. Hartmann*, relativamente al p-bromo-benzolazo-p-nitrofenolo, dicono che come o-ossiazocomposto è insolubile in alcali (Ber., **41**, 4028 (1908). D'altra parte a *Bamberger* descriveva l'orto-ossiazobenzolo come composto facilmente solubile in alcali.

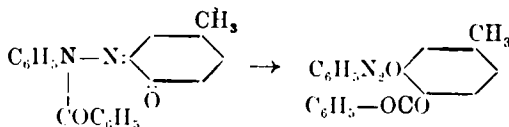
di ordine chimico-fisico, inducono qualche autore (7) a propendere per la struttura chinonica anzichè ossiazoica per gli o-ossiazoderivati.

Non ci sembra opportuno, in linea generale, di ammettere una diversità di costituzione fra orto- e para-ossiazocomposti abbiamo potuto osservare che in molte reazioni il benzolazocresolo si comporta come il p-ossiazobenzolo. Così p. es. 1) L'ossidazione con acido peracetico conduce, tanto dal benzolazocresolo quanto dai suoi derivati benzoilico e acetilico, a coppie di azossicomposti isomeri.

Premettiamo che la costituzione degli azossicomposti è stata esaurientemente analizzata da Angeli (8) e ormai si attribuisce ad essi la seguente struttura:

$$R—N(:O)=N—R$$

Se dunque il benzolazocresolo avesse struttura chinonica, male si spiegherebbe la facile formazione dei due isomeri azossiderivati; bisognerebbe ammettere la sua trasformazione intermedia nella forma ossiazoica, la quale ultima verrebbe ossidata, e allora tanto vale ritenere addirittura il benzolazocresolo come un ossiazocomposto. Anche per i suoi acilderivati l'ossidazione mette in evidenza la struttura ossiazoica. Consideriamo p. es. il benzoilderivato: con la forma ossiazoica si spiegano bene i due prodotti di ossidazione isomeri:

$$C_6H_5.N=N.C_6H_3(CH_3)(OCOC_6H_5) \rightarrow \begin{cases} C_6H_5.N(:O)=N.C_6H_3(CH_3)(C_6H_5OCO) \\ C_6H_5.N=N(:O).C_6H_3(CH_3)(C_6H_5OCO) \end{cases}$$

ma se vogliamo ammettere la struttura chinonica, per spiegare la formazione dei due azossiderivati, bisogna supporre che il residuo benzoilico migri dall'azoto all'ossigeno:

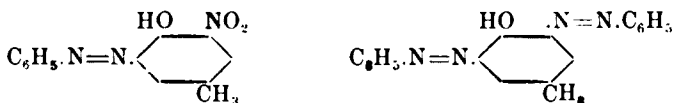
$$C_6H_5N(COC_6H_5)—N:C_6H_3(CH_3):O \rightarrow C_6H_5N_2O.C_6H_3(CH_3)(C_6H_5—OCO)$$

Per le condizioni stesse della reazione, questa migrazione avverrebbe in seno ad un forte eccesso di acido acetico glaciale — abbiamo

(7) *Farmer* e *Hantzsch*, Ber., **32**, 3089 (1899); cfr. *Puxeddu* e *Gennari*, Gazz. chim. ital., **52**, 216 (1922). (8) Gazz. chim. ital., **46**, 67 (1916).

provato anche ad eseguire l'ossidazione con eccesso di anidride acetica in condizioni quindi favorevoli per la formazione anche parziale di acetilazossiderivati, nel momento di mobilità del residuo benzoilico, formazione che le nostre ricerche escludono categoricamente (9).

2) La riduzione degli o-ossiazocomposti o con amalgama di alluminio in soluzione eterea, con zinco e cloruro ammonico, come nel caso dei p-ossiazobenzoli conduce a degli idrazofenoli instabili, che probabilmente subiscono reazioni di ossidazione e riduzione.

3) In altre reazioni ancora si dimostra questa concordanza di comportamento: il p-ossiazobenzolo (e altri para-derivati) reagiscono con acido nitroso dando origine ad un nitroderivato, con i diazotati normali dando un disazoderivato. Diazotati e acido nitroso, considerato nella sua forma tautomera, possono esser paragonati come composti contenenti doppi legami cumulati (10): e reagiscono sopra il residuo $OH.C_6H_4.N=$ degli azocomposti facendo entrare in posizione orto all'ossidrile rispettivamente i residui $-N=N.C_6H_5$ e $-NO_2$. Anche il benzolazocresolo sotto l'azione di questi reattivi dà rispettivamente un nitroderivato (p. f. 130°) che contiene il residuo $-NO_2$ nel nucleo del cresolo, e un disazoderivato (p. f. 180°) identico a quello descritto da Puxeddu e Maccioni (11). A questi composti spettano evidentemente le formule:

$$C_6H_5.N{=}N.C_6H_2(OH)(NO_2)(CH_3) \qquad C_6H_5.N{=}N.C_6H_2(OH)(N{=}N.C_6H_5)(CH_3)$$

Veniamo ora a parlare degli o-ossiazossicomposti in relazione ai para-derivati. Per questi ultimi sono state poste in rilievo delle notevoli differenze nel comportamento (12), dovute alla diversa posizione dell'ossigeno azoico nei due isomeri. Il nucleo benzenico vicino al gruppo N(:O) ha gli idrogeni molto più difficilmente sostituibili dell'altro legato all'azoto trivalente: l'ossigeno esercita una funzione protettiva sul nucleo vicino. Quando l'azocomposto contenga un ossidrile, certi reattivi come bromo, acido nitrico, agiscono sul nucleo benzenico indipendentemente dalla posizione dell'ossigeno azoico, portandosi in orto- all'ossidrile, mentre acido nitroso, diazotati, permanganato, hanno azione diversa

(9) Con egual risultato abbiamo eseguito l'ossidazione del benzoilderivato del p-ossiazobenzolo (p. f. 138°): ossidato con acido peracetico ha dato origine al miscuglio dei due benzoilazossiisomeri, fondenti risp. a 168° e 128°. (10) *Angeli*, Rend. accad. Lincei, **31**, 287 (1922); *Angeli, Bigiavi, Carrara*, Rend. accad. Lincei, **31**, 439 (1922) (11) Questa Gazzetta **37**, 82 (1907). (12) *Angeli*, Rend. accad. Lincei, **23**, I. 557; II, 30 (1914); Questa Gazzetta **51**, 35 (1921).

a seconda della posizione di esso. Ora queste differenze, che abbiamo riscontrato nei due benzolazossicresoli isomeri, fondenti a 125° e 74°, ci permettono di stabilirne la struttura.

Il benzolazossicresolo a p. f. 125° dà origine per azione del bromo ad un dibromoderivato a p. f. 166-167°, che contiene i due atomi di bromo in ciascuno dei due nuclei, perchè da esso per riduzione si ottiene p-bromoanilina e (3)bromo-(6)amino-p-cresolo (p. f. 93°). L'altro isomero, invece, forma un monobromoderivato (p. f. 143-4°) e per azione ulteriore del bromo dà un polibromoderivato (p. f. 164-65°), che contiene il bromo soltanto nel nucleo del cresolo, perchè per riduzione si ha come base volatile in corrente di vapore soltanto anilina. Avendo dunque trovato che il primo dei due azossicresoli lascia entrare il bromo nei due nuclei, è logico ammettere che esso contenga un residuo $C_6H_5N=$: l'altro isomero (p. f. 74°) dovrà di conseguenza contenere il residuo $C_6H_5.N(:O)=$, cosa del resto confermata dal fatto che esso per azione del bromo sostituisce soltanto gli atomi di idrogeno che sono nel nucleo del cresolo.

Al primo isomero spetta dunque la forma β, al secondo la α:

$$C_6H_5.N{=}N.C_6H_3(OH)(CH_3) \quad \text{p. f. } 109^0 \rightarrow \begin{cases} C_6H_5.N{=}N(:O).C_6H_3(OH)(CH_3) & \beta \text{ p. f. } 125^0 \\ C_6H_5N(:O){=}N.C_6H_3(OH)(CH_3) & \alpha \text{ p. f. } 74^0 \end{cases}$$

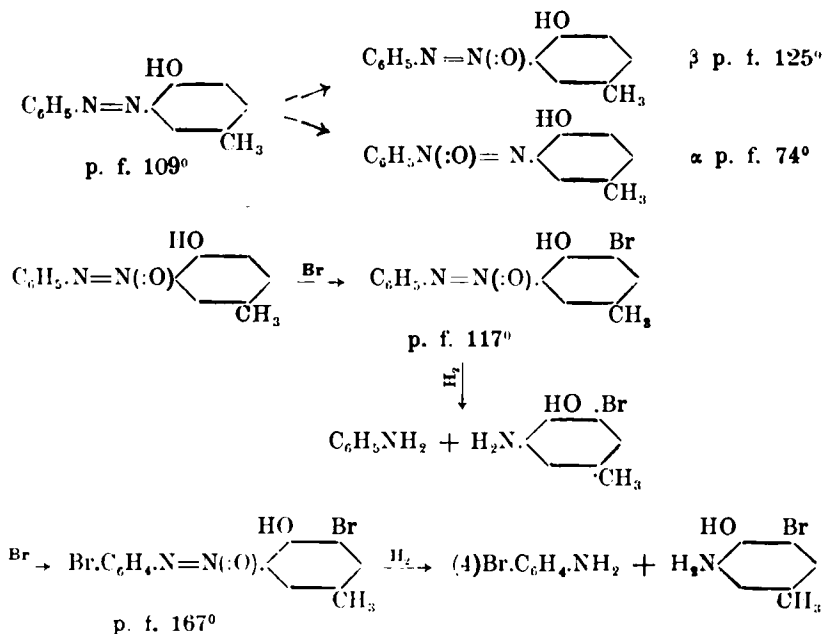
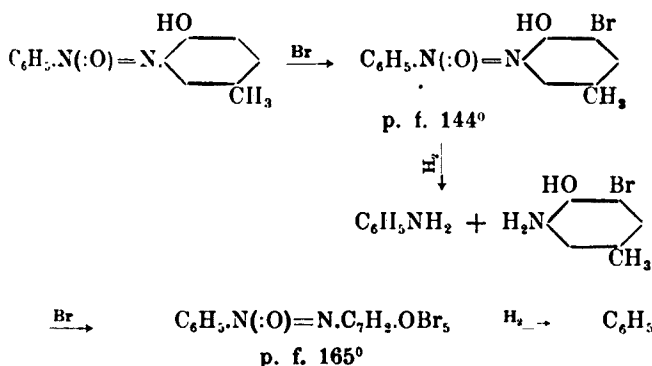
$$C_6H_5.N{=}N(:O).C_6H_3(OH)(CH_3) \xrightarrow{Br} C_6H_5.N{=}N(:O).C_6H_2(OH)(Br)(CH_3) \quad \text{p. f. } 117^0$$

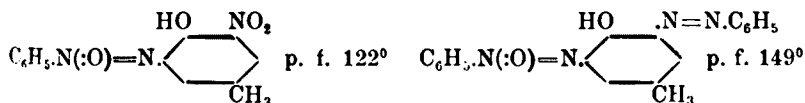
$$\xrightarrow{H_2} C_6H_5NH_2 + H_2N.C_6H_2(OH)(Br)(CH_3)$$

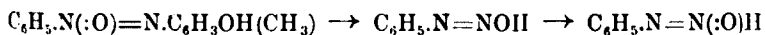
$$\xrightarrow{Br} Br.C_6H_4.N{=}N(:O).C_6H_2(OH)(Br)(CH_3) \quad \text{p. f. } 167^0 \xrightarrow{H_2} (4)Br.C_6H_4.NH_2 + H_2N.C_6H_2(OH)(Br)(CH_3)$$

$$C_6H_5.N(:O)=N.C_6H_3(OH)(CH_3) \xrightarrow{Br} C_6H_5.N(:O)=N.C_6H_2(OH)(Br)(CH_3) \text{ p. f. } 144^0$$

$$\xrightarrow{H_2} C_6H_5NH_2 + H_2N.C_6H_2(OH)(Br)(CH_3)$$

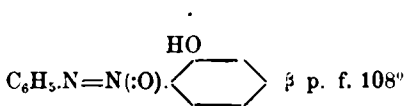
$$\xrightarrow{Br} C_6H_5.N(:O)=N.C_7H_2.OBr_5 \text{ p. f. } 165^0 \xrightarrow{H_2} C_6H_5NH_2 + ...$$

Anche altre proprietà dànno ragione della struttura da noi ora stabilita per i due isomeri. Così noi vediamo che il β-benzolazossieresolo non reagisce con acido nitroso, mentre invece l'isomero α con esso dà facilmente un nitroderivato, nel quale il radicale $—NO_2$ è nel nucleo del cresolo e certamente in orto all'ossidrile, come pure reagisce coi sali di diazonio per dare un azoazossiderivato:

$$C_6H_5.N(:O)=N.C_6H_2(OH)(NO_2)(CH_3) \text{ p. f. } 122^0 \qquad C_6H_5.N(:O)=N.C_6H_2(OH)(N=N.C_6H_5)(CH_3) \text{ p. f. } 149^0$$

L'α-benzolazossicresolo viene facilmente ossidato dal permanganato con formazione, probabile di o-nitrocresolo, e di isodiazobenzolo, che abbiamo identificato trasformandolo in diazotato normale, capace di copularsi coi fenoli:

$$C_6H_5.N(:O)=N.C_6H_3OH(CH_3) \rightarrow C_6H_5.N=NOH \rightarrow C_6H_5.N=N(:O)H$$

Bamberger indica questa come una reazione di riconoscimento degli azossifenoli; ma se nel caso degli α-azossiderivati avviene facilmente, lo stesso non accade per i β. Con il β-azossicresolo l'ossidazione con permanganato procede in modo straordinariamente lento ed è appena riconoscibile la formazione dell'isodiazotato. Del resto lo stesso Bamberger [13] ha osservato il medesimo fatto nel caso dell'iso-o-azossifenolo

[13] Ber., **33**, 1959 (1900).

in confronto del suo isomero: è per questa ragione che ad esso ([14]) viene attribuita la forma β:

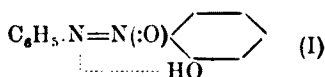
$$C_6H_5.N{=}N(:O).C_6H_4(OH) \quad \beta \text{ p. f. } 108^0$$

Un'altra differenza si ha nell'azione della luce: mentre il β-benzolazossicresolo non cambia quasi affatto di colore, l'α, abbastanza rapidamente, da giallo-chiaro si colora in giallo-marrone.

Infine un'altra proprietà, che però non ha riscontro nei due isomeri p-ossiazossibenzoli, mette in evidenza la differenza di comportamento chimico nei nostri due isomeri. L'eterificazione dell'ossidrile avviene con grande difficoltà per l'azossicresolo di forma β che contiene cioè l'azoto pentavalente in orto all'OH: $=N(:O).C_6H_4.OH$, mentre procede in modo normale nella forma α.

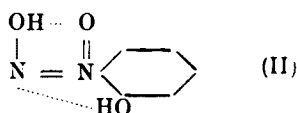
Il β benzolazossicresolo reagisce difficilmente con anidride acetica e dà un acetilderivato oleoso, non cristallizzabile: esso viene facilmente saponificato dalla potassa alcoolica, rigenerando l'isomero di partenza; viene ridotto dall'amalgama di alluminio in soluzione eterea e successivamente ossidato dall'ossido giallo di mercurio, dando l'acetilderivato del benzolazocresolo. Il β-azossicresolo, scaldato con cloruro di benzoile, non reagisce; con cloruro di benzoile in soluzione di piridina dà un olio denso, dal quale dopo molto tempo si separano cristallini giallo-chiari che fondono non nettamente verso 60⁰. Con ioduro di etile e sodio in alcool assoluto abbiamo riottenuto inalterato il β-azossicresolo. Anche Bamberger ([15]) a questo riguardo accenna ad un acetilderivato semifluido ottenuto appunto dal β-o-ossiazossibenzolo. Gli isomeri α invece danno con questi reattivi derivati ben definiti.

L'ossidrile in orto all'azoto pentavalente viene dunque difficilmente eterificato. Non ci sembra opportuno interpretare questa proprietà con qualche formula di struttura speciale, come del resto non è stata data neppure da V. Meyer ([16]) per gli acidi benzoici orto-sostituiti ($-NO_2$, $-Br$, $-OH$, $-CH_3$...) i quali, come è noto, si eterificano assai più difficilmente dei loro isomeri meta- e para- sostituiti. Non possiamo però non richiamare a questo proposito la formula che Baudisch attribuisce ai β o-ossiazossibenzoli ([17]):

([14]) *Angeli*, Questa Gazzetta **51**, 35 (1921). ([15]) Ber., **35**, 1620 (1902). ([16]) *Stewart*. « Stereochemistry », pag. 328 e segg. London, 1907. ([17]) Ber., **50** 332 (1917).

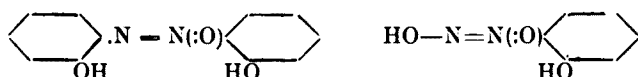
$$C_6H_5.N{=}N(:O)\langle C_6H_4 \rangle \cdots HO \quad (I)$$

con la quale si potrebbe giustificare la suddetta singolare proprietà.

Baudisch stabilisce questa formula, fondendosi sopra criteri di analogia con le o-ossinitrosoarilidrossilamine. Per queste egli ha modificato la struttura proposta da Angeli, con l'inserzione di una valenza secondaria:

$$\begin{array}{l} OH \cdots O \\ | \quad\quad \| \\ N = N\langle C_6H_4 \rangle \\ \cdots\cdots HO \end{array} \quad (II)$$

tenendo conto che le orto-, contrariamente alle m- e p ossinitrosoarilidrossilamine, dànno sali complessi solubili nei solventi organici e si scindono con eliminazione del gruppo H(NO).

Quanto al β-o-ossiazossibenzolo, egli arriva alla formula (I), considerando la minor solubilità di esso negli alcali, la sua minore proprietà colorante, la minore ossidabilità al permanganato rispetto all'altro isomero. Non ci sembra opportuno trovare una relazione fra questi due tipi di composti (I) (II), anche perchè si vengono a ritenere equivalenti i due residui —OH e —C_6H_5, che nulla hanno a comune.

Molto più nel vero è Baudisch, quando esamina le proprietà del l'o-o'diossiazossibenzene in relazione a quelle delle o-ossinitrosoarilidrossilamine:

$$\langle C_6H_4 \rangle(OH).N - N(:O)\langle C_6H_4 \rangle(HO) \qquad HO{-}N{=}N(:O)\langle C_6H_4 \rangle(HO)$$

PARTE SPERIMENTALE.

Benzolazo p-cresolo e suoi derivati.

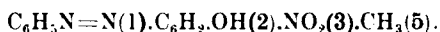
Il benzolazo-p-cresolo si prepara secondo le proporzioni indicate Nölting e Kohn ([18]). Si è trovato conveniente purificare il prodotto da poco benzolo, previo trattamento con nero animale. Esso è volatile in corrente di vapore; reagisce con i diazotati per dare origine ad un disazo-p-cresolo, descritto da Puxeddu e Maccioni, a p. f. 180°.

([18]) Ber., 17, 351 (1884).

L'acetilderivato si ottiene facilmente: si purifica bene dall'alcool o dalla ligroina.

Il benzoilderivato si prepara nel modo migliore sciogliendo il benzolazocresolo in 10 volte il suo peso di piridina, aggiungendo la quantità corrispondente ad una molecola e mezzo di cloruro di benzoile: dopo 24 ore si diluisce con acqua. La massa cristallina si scioglie in alcool, e fonde a 105°; dopo molte ricristallizzazioni si arriva ad un prodotto a p. f. 113°.

Il benzolazocresolo reagisce con acido nitroso per dare il nitroderivato:

$$C_6H_5N{=}N(1).C_6H_2.OH(2).NO_2(3).CH_3(5).$$

Gr. 2 di azocresolo si sciolgono in 30 cc. di etere in imbuto a rubinetto; si aggiungono gr. 1 di nitrito sodico, sciolto in acqua, e si acidifica lentamente con acido solforico diluito. Dopo 24 ore si distilla l'etere ed il residuo cristallino, rosso-arancio a p. f. 75-80°, si riprende ripetutamente con soluzione di carbonato sodico; rimangono indisciolti gr. 1,5 di sostanza in minuti cristalli compatti rosso-scuri costituiti dall'azocresolo inalterato. La soluzione di carbonato sodico si colora intensamente in rosso-sangue e con acido solforico diluito separa un precipitato giallo fioccoso. Dopo due cristallizzazioni da poco alcool, si ottengono gr. 0,2 di aghetti felposi, lucenti, rosso-scuri del nitroderivato. fondenti a 130°, con leggero ammollimento a 127°.

trov. %: N 16,28.
per $C_{13}H_{11}O_3N_3$ calc. : 16,34.

Il composto non è volatile nei vapori di alcool; solubile in benzolo, solubile negli idrati alcalini con intensa colorazione rosso-scura. Per riduzione in ambiente acido si ha anilina. Viene difficilmente ossidato dall'acido peracetico: si ottiene una miscela, fondente a 110°, dei due nitroazossi isomeri.

Acetilderivato del benzol-α-azossicresolo: $C_6H_5N(:O){=}N.C_6H_3(CH_3)OCOCH_3$.

Gr. 3 di acetilderivato del benzolazocresolo, sciolti a caldo in cc. 30 di acido acetico glaciale con colorazione rosso-intensa, si sono tenuti a circa 60° per 100 ore con cc. 3 di perhydrol (acqua ossigenata al 30 % in volume). A temperatura più elevata si diminuisce il rendimento e la purezza del prodotto di reazione. La soluzione schiarisce fino ad assumere una colorazione arancione chiara. Si ha per raffreddamento una parziale separazione dell'acetilderivato α in cristallini gialli, fondenti a 71-76°, che ricristallizzati da alcool concentrato si presentano in aghetti

a p. f. 78 79°. Le acque madri acetiche diluite con acqua separano altro prodotto (gr. 1,9 circa), dapprima oleoso, che tosto si rapprende in una massa cristallina. Da poco alcool (cc. 15) fonde a 65-66°. Ricristallizzato due volte da molto etere di petrolio (p. e. 50 60°) si ha in cristalli trasparenti prismatici a facce regolari che fondono a 77-78° e verso 170° si decompongono con sviluppo gassoso. Dalle ultime acque madri alcooliche si ottiene un olio denso rosso-arancio che non cristallizza: si tratta dell'isomero acetilderivato β.

trov. %: C 66,36; H 5,32; N 10,52.

per $C_{15}H_{14}O_2N_2$ calc. : 66,64; 5,22; 10,37.

Solubilissimo in acetone, cloroformio, etere: da quest'ultimo solvente si separa in ciuffi aghiformi gialli; solubile in alcool, poco in ligroina; volatile in corrente di vapore d'acqua e di alcool. Per trattamento con amalgama di alluminio in soluzione eterea si ha un rapido scoloramento del liquido con formazione di acetilidrazocresolo, che nella stessa soluzione eterea viene facilmente ossidato dall'ossido giallo di mercurio ad acetilderivato del benzolazocresolo, che identifichiamo con un campione.

Benzoilderivato del benzolo-α-azossicresolo: $C_6H_5N(:O)=N.C_6H_3(CH_3)OCOC_6H_5$.

Gr. 0,8 di benzoilderivato del benzolazocresolo sciolti in cc. 10 di acido acetico si tengono per 20 ore a 70° con cc. 1.5 di perhydrol. Dalla soluzione diventata giallo-chiara si depositano gr. 0,6 del benzoilazossiderivato in prismi trasparenti appena colorati in giallo, che fondono a 97-101°. Ricristallizzati da poco alcool assoluto si separano rapidamente a freddo e fondono a 105-106°; il punto di fusione non varia con una seconda cristallizzazione da acido acetico glaciale. Anche dalle prime acque madri acetiche si ha, per aggiunta di acqua, separazione di una altra piccola quantità di benzoilderivato, che dopo una ricristallizzazione dell'acido acetico fonde a 103-105°.

trov. %: N 8,54.

per $C_{20}H_{16}O_3N_2$ calc. : 8,43.

L'α-benzoilderivato si ottiene anche con tutta facilità dall'α-azossicresolo con il metodo di Schotten-Baumann. Esso è solubile in etere e benzolo anche a freddo.

Benzol-α-azossicresolo: $C_6H_5N(:O)=N.C_6H_3(CH_3)OH$.

Si prepara saponificando o l'acetil- o il benzoil-derivato dell'α-azossicresolo purificati. Se la saponificazione si effettua su prodotti greggi

si ottengono quantità preponderanti di α azossicresolo, miste a piccole quantità dell'isomero β, che non è facile separare; si raggiunge solo quest'intento cristallizzando dalla ligroina: dapprima si separanoscaglie di cristalli minuti colorati in giallo del benzol-β-azossi, quindi prismetti disposti in ciuffi, colorati in rosso, dell'isomero α, che fonde a temperatura minore dell'altro isomero.

Alla soluzione di gr. 2,75 di acetilderivato del benzol-α-azossicresolo puro in cc. 15 di acetone si aggiungono cc. 6 di idrato potassico al 20 %. Il liquido si colora rapidamente in rosso-sangue intenso; si riscalda per qualche minuto a b. m. a circa 70°. Si diluisce con acqua e per azione dell'acido carbonico si separano gr. 2,3 di α-azossicresolo da prima oleoso, che quasi subito diventa cristallino sotto forma di aghetti lucenti giallo-oro, fondenti a 67-69°. Ricristallizzato da cc. 40 di etere di petrolio si ottiene per raffreddamento in prismetti trasparenti (gr. 1,9) arancioni, a facce regolari, ad estinzione obliqua, che dànno una polvere gialla e fondono a 71-73°; ricristallizzati nuovamente dallo stesso solvente, fondono a 73-74°.

Il benzoilderivato α saponificato con pochi cc^3. di soda metil-alcolica ha dato un identico prodotto.

trov. %: C 68,39; H 5,44; N 12,39.

per $C_{13}H_{12}O_2N_2$ calc. : 68,39; 5,30; 12,28.

L'α-azossiderivato è molto solubile in acido acetico, alcool, acetone, benzolo, etere, cloroformio; poco in ligroina e in acqua, alquanto solubile nelle soluzioni acquose di carbonati alcalini, molto negli idrati alcalini con colorazione rossa. I suoi sali sodico e potassico, colorati in rosso scarlatto, sono assai instabili e rapidamente si idrolizzano. Colora in rosso-sangue scuro l'acido solforico concentrato. Alla luce è assai più instabile dell'isomero β: una striscia di carta da filtro, imbevuta con una soluzione del composto, dopo alcune ore di esposizione ai raggi solari, da giallo chiaro assume una colorazione marrone. È poco stabile al permanganato: ad una soluzione di gr. 0,2 di α azossicresolo in cc. 5 di idrato sodico al 20 % si sono aggiunti gradatamente, a 0°, cc. 30 di permanganato al 1 %. La colorazione rosa del permanganato ha persistito per venti minuti. Decomposto l'eccesso di permanganato con alcool metilico, si filtra; il filtrato, colorato in rosso sangue, si acidifica lentamente a freddo con acido solforico diluito. Si ha un precipitato polverulento colorato in giallo: estratto con etere dà un olio giallo, che ha forte odore di cresolo, volatile in corrente di vapore e che forse è il nitrocresolo:

$$NO_2(2).C_6H_3.OH(1).CH_3(4) \text{ a p. f. } 33^\circ,5.$$

Il liquido acquoso acido, che dopo estrazione con etere è diventato incoloro, versato in una soluzione alcalina di β-naftolo, dà una colorazione giallo-arancione dalla quale dopo qualche tempo si separa una polvere rossa (benzolazo-β-naftolo),

Benzol-α-azossinitrocresolo : $C_6H_5.N(:O)=N(1).C_6H_2.OH(2).NO_2(3).CH_3(5)$.

Gr. 0,5 di benzol-α-azossicresolo si sciolgono in imbuto a rubinetto in cc. 10 di etere con colorazione gialla; si aggiungono cc. 5 di acqua contenente disciolti gr. 0,7 di nitrito sodico, si acidifica goccia a goccia con acido solforico diluito; lo strato etereo si colora gradatamente fino all'arancione e lentamente si riempie di aghetti. Il nitroderivato ottenuto per evaporazione del solvente si scioglie in pochi cc. di alcool bollente; per raffreddamento si separa rapidamente (gr. 0,45) in aghetti setacei giallo lucenti che fondono a 121° con ammollimento a 116°. Con due ricristallizzazioni dello stesso solvente fonde nettamente a 121-22°.

trov. %: N 15,50.
per $C_{13}H_{11}O_4N_3$ calc. : 15,38.

Il prodotto è solubile in idrati e carbonati alcalini con colorazione rosso sangue.

Benzolazobenzol-α-azossicresolo :

$C_6H_5.N(:O)=N(1).C_6H_2.OH(2).CH_3(5).(N=N.C_6H_5)(3)$.

Nella soluzione alcalina di gr. 0,4 di benzol-α-azossicresolo si versa la soluzione acquosa di cloruro di diazonio ottenuta per diazotazione di gr. 0,16 di anilina. La soluzione si colora in violaceo, quindi va perdendo di colore per separazione di un precipitato cristallino rosso-bruno. Acidificando con acido solforico diluito si separa un precipitato giallo-bruno; si filtra, si lascia asciugare. Ricristallizzato dal benzolo, previo trattamento con nero animale, si ha l'azoazossiderivato in lunghi aghi setacei, quasi neri quando siano bagnati di benzolo, giallo-marrone brillanti quando siano asciutti, e fondenti a 148-49° in un liquido nero, cominciando ad iscurire dopo 140°.

trov. %: N 16,71.
per $C_{19}H_{16}O_2N_4$ calc. : 16,77,

L'azo-α azossi si colora in rosso-bruno con acido solforico concentrato; non colora l'idrato sodico neppure a caldo, ma se al liquido si aggiunge qualche goccia di alcool si ha una intensissima colorazione viola che per diluizione con acqua diviene rosso-violacea. Poco solubile in alcool, facilmente in etere.

Benzol-α-azossibromocresolo : $C_6H_5.N(:O)=N(1).C_6H_2.OH(2).Br(3).CH_3(5)$.

Gr. 1,5 di benzol-α-azossi puro si sciolgono in cc. 15 di cloroformio e vi si lasciano sgocciolare cc. 0,8 di bromo. Si notano fumi di acido bromidrico e un notevole riscaldamento del liquido. Dopo pochi minuti si versa la soluzione su vetro da orologio, si lascia evaporare completamente l'eccesso di bromo, quindi si scalda il residuo su b. m. bollente. Si ottengono gr. 1,6 del bromoderivato in cristallini giallo-limone, a p. f. 136-140°; si lava con cc. 10 di alcool bollente; per ricristallizzazione da cc. 10 di benzolo, in cui è assai solubile specialmente a caldo, si ottiene (gr. 1,45) in aghetti lucenti, giallo-zolfo, fodenti a 143-44°.

trov. %: N 9,29.
per $C_{13}H_{11}O_2N_2Br$ calc. : 9,12.

Con idrato sodico al 20 % si colora in rosso vermiglio e lentamente passa in soluzione colorando il liquido alcalino in rosso vivo; diluendo con acqua, per azione dell'acido carbonico riprecipita in cristalli gialli.

Questo monobromoderivato reagisce ulteriormente con bromo; per ottenere un prodotto definito occorre sottoporlo per lungo tempo all'azione di questo reattivo. Il prodotto, in polvere sottile, si ricopre con un forte eccesso di bromo e si tiene in bevuta coperta con vetro da orologio per quindici ore a circa 20°, poi si lascia svaporare spontaneamente l'eccesso di alogeno; rimane un residuo giallo-marrone. Si lava con alcool bollente e resta una massa fondente a 160° con ammollimento a 155°; da poco benzolo si ha un polibromo-derivato in aghetti setacei gialli, a p. f. 164-65°, insolubili completamonte in alcali:

trov. %: N 4,70.
per $C_{13}H_7O_2N_2Br_5$ calc. : 4,50:

Questo prodotto di ulteriore bromurazione si riduce in poco tempo con stagno ed acido cloridrico. La soluzione acquosa resa alcalina si estrae con etere; per concentrazione del solvente si ha un olio giallo chiaro, volatile in corrente di vapore, che non contiene affatto bromo: in esso si identifica anilina.

Benzol-β-azossicresolo : $C_6H_5.N=N(:O).C_6H_3.OH.CH_3$.

Con buon rendimento si ottiene ossidando il benzolazocresolo con acido peracetico; invece per saponificazione dei prodotti di ossidazione, con questo reagente, tanto dall'acetil- quanto dal benzoilazocresolo si ottiene in piccola percentuale, misto a grandi quantità dell'isomero α.

Conviene in ogni caso partirsi da prodotti puri per evitare l'abbassarsi dei rendimenti e la più lunga purificazione dei prodotti di ossidazione.

Gr. 5 di benzolazocresolo si sciolgono a caldo in cc. 150 di acido acetico; rafireddata la soluzione, si aggiungono cc. 8 di perhydrol, si scalda a 70-80° per 240 ore, verificando ogni tanto la presenza di acido peracetico con cartina amido-iodnrata. Se il riscaldamento si interrompe durante la notte e la temperatura ambiente è di 20-25°, anzichè di 7-13° come quella alla quale abbiamo operato noi, l'ossidazione è completa in un tempo considerevolmente più breve.

L'azocresolo passa in soluzione e questa, dalla colorazione rossosangue intensa primitiva, schiarisce progressivamente fino a diventare arancione chiara e per rafireddamento si separano aghetti gialli, fondenti a 105-112°. L'ossidazione si può considerare completa. Per diluizione con cc. 300 di acqua si separa un prodotto oleoso che, dopo poco tempo, si trasforma in una massa cristallina (gr. 5,5) giallo-arancione fondente a 60-70°. Ricristallizzando da cc. 65 di alcool si ottengono gr. 2 di β-azossicresolo in cristallini gialli lucenti, con riflessi d'oro a p. f. 117-19°. Le acque madri concentrate separano gr. 2 di prodotto a p. f. 105-112°. G. 4 di sostanza così separata, purificata dall'alcool, previo trattamento con poco carbone animale, dànno un prodotto fondente a 120-122°, che ricristallizzato nuovamente dall'alcool separa gr. 2,5 di β-azossicresolo in aghetti gialli lucentissimi fondenti a 123-124°,5. Le acque madri alcooliche da cui si è separato il prodotto a p. f. 105-112° portate a secco lasciano un residuo oleoso rosso che passa lentamente in soluzione in molto etere di petrolio bollente. Per concentrazione si ottiene un prodotto, il quale, per ulteriore ricristallizzazione, separa in un primo tempo minuti cristalli raggruppati colorati in giallo di β-azossicresolo fondenti a 115°; dalle acque madri decantate, dopo sei o sette ore, si separano lentamente altri cristalli: pochi prismetti rossi disposti in ciuffi del benzolazossicresolo, la cui polvere giallo arancio fonde a 70-72°.

Analisi del benzol-β-azossicresolo p. f. 124-124°,5·

trov. %: C 68,41; H 5,50; N 12,44.

per $C_{13}H_{12}O_2N_2$ calc. : 68,39; 5,30; 12,28.

Proprietà. — Il β-azosssicresolo cristallizza in aghetti lucenti gialli dall'alcool, dall'acido acetico e da poco etere; è molto solubile in benzolo, in cloroformio e in acetone, è volatile in corrente di vapor d'acqua e di alcool; è poco sensibile all'azione dei raggi solari. È insolubile in carbonato sodico; poco solubile, specialmente a freddo, negli idrati alcalini con colorazione rossa intensa dando un sale sodico e potassico

colorati in rosso-scuro, che all'aria rapidamente si idrolizzano. Si scioglie facilmente, con colorazione rossa intensa, nella potassa alcolica: dalia soluzione alcalina viene riprecipitato dall'acido carbonico in polvere cristallina gialla. Con acido cloridrico gassoso secco, fatto gorgogliare nella sua soluzione in etere anidro dell'azossicresolo, si ottiene, per evaporazione del solvente, un cloridrato instabile, in cristallini rosso vivo che rapidamente perdono il colore, assumendo la colorazione gialla di partenza. Il β azossiderivato non reagisce con acido nitroso. Con acido solforico concentrato si colora in bruno intenso.

Il composto è abbastanza stabile al permanganato in soluzione alcalina: gr. 0,5 di β azossicresolo sciolti in cc. 250 di soluzione al 2 % di idrato sodico, sono stati trattati con cc. 50 di permanganato potassico al 2 %. La colorazione rosa dol permanganato, ha persistito per due ore e mezzo. Il liquido giallo dorato, filtrato dal biossido di manganese formatosi, si acidifica a freddo lentamente con acido solforico diluito: la maggior parte dell'azossicresolo resta inalterata. Il liquido acido filtrato, debolmente colorato in giallo, perde questo colore per estrazione eon etere; allora si versa sopra una soluzione alcalina di β naftolo. Si ha una debole colorazione rossa, dovuta probabilmente a tracce di diazotato normale che si è copulato col β-naftolo.

Questo azossiderivato, contrariamente a quanto avviene per l'isomero, reagisce con estrema difficoltà con cloruro di benzoile e con ioduro di etile.

Gr. 0,5 di benzol-β azossicresolo si sciolgono riscaldando in cc. 20 di piridina; si aggiungono a freddo gr. 0,4 di cloruro di benzoile. Dopo qualche ora la soluzione schiarisce fino ad una colorazione arancione chiara; si diluisce con acqua, si separa un olio giallo arancio da cui si decanta il liquido acquoso. La massa oleosa si estrae con etere di petrolio, che si colora in giallo; evaporando si ha una massa cristallina gialla-chiara, imbevuta di un olio dello stesso colore, da cui non si separa quando sia stesa su piastra porosa; fonde a circa 56°.

Che la benzoilazione del β-azossicresolo proceda con una certa difficoltà, lo prova il fatto che questo, sciolto a caldo in una quantità equivalente di cloruro di benzoile, con colorazione rossa arancione, per raffreddamento si separa inalterato.

Si è provato a preparare il benzol-β-azossietilcresolo, sciogliendo gr. 0,3 di benzol-β azossicresolo in una soluzione di cc. 7 di alcool assoluto contenente disciolti gr. 0,03 di sodio: si è aggiunto un cc^3 di ioduro di etile; la soluzione, colorata in rosso sangue, schiarisce e dopo due ore di ebollizione non ha più reazione alcalina. Si distilla allora tutto l'alcool e si riprende con acqua; si separa un olio arancione, che

dopo vari giorni cristallizza in parte: il prodotto cristallino non è altro che l'azossiercsolo inalterato.

Acetilderivato del benzol-β-azossiacresolo.

Gr. 1 di benzol β-azossicresolo si scioglie in gr. 10 di anidride acetica con colorazione arancione; la soluzione tenuta per un'ora all'ebollizione a ricadere va gradatamente imbrunendo fino ad assumere una colorazione rosso mattone intenso. Si versa in acqua, si aggiunge a poco a poco un eccesso di carbonato sodico in polvere e si agita per qualche tempo, fino ad eliminazione completa dell'anidride acetica. Resta un liquido oleoso, marrone-bruno e la soluzione acquosa appare anch'essa colorata in marrone. Per estrazione con cc. 200 di etere si ottiene una soluzione colorata in arancione intenso, con una lieve fluorescenza marrone, dalla quale, dopo distillazione del solvente, rimane un olio denso, colorato in rosso-arancione, solubilissimo in alcool, benzolo, poco in ligroina, che non si è riusciti a far cristallizzare.

Si tratta dell'acetilderivato perchè non colora l'idrato sodico, e sciolto in poca potassa alcolica per diluizione con acqua dà un liquido rosso acceso, dal quale con acido minerale si precipita il β-azossicresolo.

L'acetilazione del benzol-β-azossicresolo avviene con difficoltà, come lo prova il fatto che tenendo gr. 1 di prodotto, sciolto in gr. 10 di anidride acetica, per un'ora in b. m. bollente, per raffreddamento si riottiene inalterato il prodotto di partenza.

Una piccola quantità di sostanza liquida si scioglie in etere e si tratta con amalgama di alluminio: la soluzione da giallo arancio in brevissimo tempo diviene quasi incolora. Si filtra e si agita con ossido giallo di mercurio finchè questo non annerisca più. Dal liquido filtrato che è colorato in rosso, per evaporazione del solvente si ottengono cristalli rossi di acetilazocresolo.

Benzol-β-azossinitrocresolo: $C_6H_5N{=}N(:O)C_6H_2.OH(2).NO_2(3).CH_3(5)$.

Gr. 0,5 di benzolazossicresolo β, si sciolgono riscaldando in cc. 20 di acido acetico glaciale; alla soluzione, colorata in arancione, si aggiungono, agitando, dieci goccie di acido nitrico (d. 1,48): si tiene per circa un quarto d'ora a 70-80°. La soluzione acetica schiarisce notevolmente fino a diventare giallo-chiara; si lascia raffreddare; si ha in breve tempo la separazione di minuti aghetti colorati in giallo limone del nitroderivato. Se l'aggiunta di acido nitrico si fa a freddo, si forma subito una colorazione rosso-intensa, dovuta probabilmente alla forma-

zione di un instabile sale di ossonio. Per diluizione con acqua, il precipitato aumenta; si filtra, si secca; si ottengono gr. 0,6 del nitro-β-azossicresolo, che cristallizzato da cc. 50 di alcool si separa in prismetti aghiformi, colorati in giallo a p. f. 116-119°, cristallizzato da altri cc. 50 di alcool si ottiene un prodotto (gr. 0,45) fondente a 117-119°.

trov. °/₀ : N 15,49.

per $C_{13}H_{11}O_4N_3$ calc. : 15,38.

Tanto in soluzione acquosa di idrato che di carbonato sodico è poco solubile anche a caldo, per dar luogo a soluzioni lievemente colorate in giallo-arancio.

Per riduzione con stagno e acido cloridrico si ottiene anilina.

Benzol-β-azossibromocresolo : $C_6H_5N{=}N(:O)(1).C_6H_2.OH(2).Br(3).CH_3(5)$.

Gr. 0,4 di β-benzolazossicresolo si sciolgono a caldo in cc. 10 di cloroformio: si raffredda, vi si lascia sgocciolare lentamente un eccesso di bromo (cc. 0,8); dopo circa dieci minuti si versa la soluzione su vetro da orologio e si lascia svaporare. Il residuo, colorato in giallo, leggermente tendente al marrone, si lava con bisolfito e si lascia asciugare; si discioglie a caldo in cc. 25 di alcool, per raffreddamento si separa il bromoderivato (gr. 0,55) in aghetti setacei colorati in giallo-marrone chiaro fondenti a 114-116°. Con una seconda ricristallizzazione dall'alcool si ottiene un prodotto che fonde a 117°.

trov. °/₀ : N 9,12.

per $C_{13}H_{11}O_2N_2Br$ calc. : 9,17.

Si scioglie difficilmente negli idrati alcalini con colorazione rossa e viene riprecipitato dall'acido carbonico e dagli altri acidi. Per riduzione con stagno ed acido cloridrico, come base volatile si ottiene anilina.

Bromobenzol-β-azossibromocresolo :

$Br(4')C_6H_4N{=}N(:O)(1)C_6H_2.OH(2).Br(3).CH_3(5)$.

Su gr. 0,5 di benzol-β azossibromocresolo polverizzati, posti in capsula si fanno sgocciolare cc. 0,8 di bromo. Si nota un debole riscaldamento e sviluppo di vapori di acido bromidrico. Si svapora il bromo eccedente, si lava con bisolfito e si asciuga: si ottengono gr. 0,7 del dibromoderivato in cristallini rosso-arancio; si scioglie all'ebollizione in cc. 70 di alcool, e per raffreddamento si separa rapidamente un precipitato giallo-arancione che fonde a 157-159°. Dopo due successive cri-

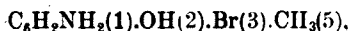
stallizzazioni da cc. 10 di benzolo si ottiene in aghetti setacei giallo-oro a p. f. 166-167°.

trov. %: N 7,27.

per $C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2$ calc. : 7,26.

In alcali caustici il dibromocomposto si colora in scarlatto e passa lentamente in soluzione colorando il liquido in rosso, da cui riprecipita con acido carbonico.

Per riduzione del dibromoazossicresolo si ottiene bromoanilina e aminobromocresolo. Gr. 0,9 di sostanza si sciolgono in cc. 25 di alcool saturo di acido cloridrico; dopo sei ore di ebollizione in presenza di stagno e cloruro stannoso, la soluzione è divenuta incolora; si concentra, si riprende con acqua e, dopo eliminazione dello stagno con acido solfidrico e concentrazione del liquido, si aggiunge una soluzione di carbonato ammonico: si forma un precipitato cristallino bianco, che facilmente imbrunisce. Una parte di questo precipitato si sottopone a distillazione in corrente di vapore: si riscontra bromoanilina (benzoilderivato a p. f. 202°); sono anche presenti tracce di anilina (debolissima colorazione con ipoclorito di calcio). Il resto del precipitato ottenuto con carbonato ammonico, sciolto in acido cloridrico a caldo, separa per raffreddamento cristalli aghiformi bianchi che anneriscono fra 240-250°; sciolti in poca acqua dànno con soluzione di carbonato sodico un precipitato bianco sporco; da etere, previo trattamento con nero animale, si hanno aghetti bianchi fondenti a 92°, come l'aminobromocresolo descritto da Thiele ([19]):

$$C_6H_2NH_2(1).OH(2).Br(3).CH_3(5).$$

Firenze. — Lab. di chim. org. del R. Istituto di Studi Superiori. Ottobre 1923.

([21]) Ann., 311, 375 (1900).

FORESTI B. — **Studi sulla catalisi per azione dei metalli suddivisi. - II. Effetto termico dell'idrogenazione dell'etilene alla superficie di nichel finamente diviso.**

I. — Uno dei fatti più interessanti che si osservano nello studio della cinetica chimica è quello che si riferisce all'influenza della temperatura sulla velocità di reazione. Come si sa, a temperature non lontane da quella ordinaria, la velocità di reazione si raddoppia e si triplica per ogni aumento di 10° della temperatura cui trovasi il sistema sede della reazione. Poichè, secondo la teoria cinetica, la velocità di reazione è funzione del numero degli urti, per unità di tempo, utili alla combinazione delle molecole reagenti, urti che a lor volta diventan più frequenti col crescere della temperatura, si è pensato che in ciò fosse la spiegazione del forte aumento della velocità di reazione col crescere della temperatura. I calcoli fatti partendo da questo concetto, diedero dei risultati insufficienti a favore della teoria cinetica, poichè il coefficiente di temperatura calcolato era di gran lunga inferiore (circa $^1/_{10}$) a quello osservato.

La teoria cinetica è dunque sufficiente solo a spiegare in piccola parte l'influenza della temperatura sulla velocità di reazione.

Il Van't'Hoff [1] partendo dalla sua nota « isocora di reazione » giunse all'espressione empirica:

$$\frac{d\lg k}{dT} = \frac{A}{T_2} + B,$$

che mette in relazione il variare della costante K della velocità di reazione con la temperatura: A e B sono costanti. Secondo l'Arrhenius [2] A e B possono essere funzioni di T; in base ad alcuni fatti sperimentali di solito la costante B è nulla.

Di più l'Arrhenius trova una spiegazione dell'azione della temperatura sulla velocità di reazione nel supporre che le molecole componenti un sistema chimico in reazione siano di due tipi: le une « attive », le altre « passive » e fra di loro in equilibrio.

Solo le molecole « attive » potrebbero entrare in reazione. Essendo endotermica la trasformazione delle molecole « passive » in « attive »

(1) Études de dynamique chimique, 155, (1884). (2) Z. physical. Chem., 4, 226 (1899); 28, 317 (1899).

l'equilibrio si sposterebbe, col crescere della temperatura, in modo da aumentare il numero delle molecole « attive » presenti e quindi anche la velocità di reazione. Questa ipotesi, per quanto abbia dato luogo a critiche [3], riesce a spiegare il valore finito della velocità di reazione: ammettere le molecole ad un dato istante tutte o attive o passive, è come attribuire alla velocità di reazione valore infinito o eguale a zero. Il concetto dell'Arrhenius fu in seguito sviluppato da diversi altri ricercatori con tentativi ingegnosi, ma che pure sempre dimostrano la insufficienza dei ragionamenti termodinamici e cinetici. E così tanto per citare gli autori degni di maggior nota, H. Goldschmidt [4] sostiene che le molecole attive sono quelle che nel sistema raggiungono o superano una determinata velocità in base alla legge di ripartizione del Maxwell; M. Trautz [5] cerca di spiegare il significato fisico delle costanti che entrano nell'equazione di Van't' Hoff ed Arrhenius e ammette che ogni reazione chimica si compia per reazioni intermedie che, nei casi più semplici, corrispondono alla dissociazione delle molecole in atomi; A Berthoud [6] giunge alla conclusione che nelle reazioni chimiche, le molecole si trovino, ad un dato momento, in uno stato di equilibrio instabile che, per azione delle forze chimiche, si trasforma rigenerando le sostanze iniziali o formando i prodotti della reazione: nelle reazioni bimolecolari questi stati di equilibrio instabile sono considerati dipendere dall'esistenza per brevissima durata di molecole complesse dalla cui scomposizione si ripristinano le sostanze di partenza o quelle prodotte nella reazione.

L'applicazione dei principii della meccanica statistica, ha permesso a R. Marcelin [7] di giungere ad una relazione simile a quella di Van't' Hoff e Arrhenius. Il problema chimico-cinetico veniva affrontato in questo caso partendo dall'idea già intravista dallo Job [8] e dal Berthoud [9] che la reagibilità delle molecole dipendesse non dalla velocità molecolare, ma da qualche altra grandezza di cui sono funzioni i sistemi atomici e molecolari; in altre parole una molecola può reagire quando la sua energia acquista un valore determinato, considerando l'energia secondo i principii di meccanica statistica del Gibbs. Il Marcelin ha in-

[3] Vedi, p. e., *A. Berthoud*, J. chim. phys., **10**, 573 (1912). [4] Phys. Zeitschr. **10, 206** (1909); vedi anche *F. Kruger*, Nachr. der K. Ges. d. wiss. Göttinge, 1 (1908). [5] Z. physikal Chem., **64**, 53 (1909); **66**. 496 (1909); **68**, 295 (1910); **74**, 747 (1910); **76**, 129 (1911); Z. Elektr. Chem., **15**, 692 (1909); **18**, 513, 908 (1912). [6] J. chim. phys., **10**, 573 (1912). [7] Compt. rend., **151**, 1052 (1910); **157**. 1419 (1913); **158**, 407 (1914); J. chim. phys., **9**, 399 (1911); **12**, 451 (1914). [8] Révue de Metaphysique et de Morale, **19**. 897 (1911). [9] l. c.

dicato col nome di *energia critica* del sistema quel valore dell'energia per cui il sistema diventa instabile, così che, in un dato istante, reagiranno quelle molecole la cui energia ha raggiunto il così detto valore critico. Così si giunge alla relazione:

$$\frac{d\lg k}{dT} = \frac{E}{T^2}$$

dove la costante A dell'equazione Van't Hoff-Arrhenius viene sostituita da E che rappresenta *l'energia critica relativa*, cioè la differenza tra l'energia critica e l'energia media molecolare: ad un termine empirico è stato possibile sostituirne un altro di significato fisico preciso. In una forma semplificata [10] ma a meno di un addendo, la si può anche scrivere così, nel caso di una reazione gassosa semplice:

$$\frac{d\lg k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

E viene anche chiamato *incremento critico* che corrisponde a quell'energia che noi dobbiamo aggiungere ad una molecola in più della sua energia media interna affinchè possa reagire.

In questi ultimi tempi sono state sviluppate alcune teorie trattanti dell'importante problema del meccanismo delle reazioni chimiche secondo la teoria dei *quanta* coll'intento di dare, in base all'ipotesi della radiazione, una sola spiegazione a trasformazioni chimiche svariate, come le reazioni fotochimiche e le azioni catalitiche. W. C. Lewis [11] in una serie di memorie di questi ultimi anni ha gettato le basi di una teoria della catalisi omogenea fondata sulla radiazione. Come le reazioni fotochimiche sono frutto dell'assorbimento di energia raggiante a breve lunghezza d'onda, così si può pensare che le ordinarie reazioni dipendano dall'assorbimento di radiazioni a grande lunghezza d'onda, che, a temperatura ordinaria, sono del tipo dell'infrarosso.

[10] *I. Rice*, Report of the British Association for the Advancement of Science, **84**, 396 (1915). [11] *A. Lamble* e *W. C. Lewis*, J. Chem. Soc., **105**, 2330 (1914); **107**, 233 (1915); *R. O. Griffith* e *W. C. Lewis*, ibidem, **109**, 67 (1915); *R. H. Callow* e *W. C. Lewis*, ibidem, **109**, 55 (1915); *W. C. Lewis*, ibidem, **109**, 796 (1916); *R. O. Griffith*, *A. Lamble* e *W. C. Lewis*, ibidem, **111**, 389 (1917); *W. C. Lewis* ibidem, **111**, 457, 1086 (1917); **113**, 471 (1918); **115**, 182, 710, 1360 (1919); **117**, 623 (1920); Trans. Faraday, Soc. **17**, 573 (1921); V. anche *J. Perrin*, Ann. Chim. (9) **11**, 5 (1919).

Il Lewis ammette che la radiazione infrarossa sia da considerarsi la sorgente dell'energia necessaria per promuovere le reazioni ordinarie. Per ogni specie di molecola, esisterà una radiazione di determinata lunghezza d'onda capace, poichè viene assorbita, di attivarla cioè di aumentarne l'energia fino al valore critico. Ed allora la massa attiva di un corpo non sarà soltanto proporzionale alla sua concentrazione, ma dipenderà anche dalla densità e dalla natura della radiazione infrarossa dell'ambiente. In ogni reazione esotermica o endotermica si avrà inizialmente un fatto endotermico dovuto all'attivazione delle molecole, attivazione che in base alla teoria dei quanta si compirà per assorbimento di un certo numero di quanta: l'incremento critico può dunque essere espresso con la relazione $E = Nhv$ dove N è il numero di Avogadro, h la costante di Planck e v la frequenza caratteristica del sistema. Il Lewis può così facilmente giungere alla relazione:

$$\frac{d\lg k}{dT} = \frac{Nhv}{RT^2}$$

che nel caso dell'equilibrio di reazioni monomolecolari permette di dedurre:

$$\frac{d\lg K}{dT} = \frac{Nh(v-v_1)}{RT^2}$$

dove v e v_1 sono rispettivamente le frequenze caratteristiche di A e B componenti il sistema $A \rightleftarrows B$. E' facile perciò dedurre in base all'isocora del Van't' Hoff, che il calore emesso dal sistema nella trasformazione a volume costante $A \rightarrow B$ si possa esprimere in funzione degli incrementi critici E_a E_b di A e B, cioè $Q_v = E_b - E_a$, conclusione questa cui già era pervenuto, ma per altra via, F. Haber ([12]). Le molecole, che in un determinato istante si trasformano le une nelle altre e viceversa e dal cui rapporto in numero dipende il valore della costante di equilibrio, posseggono dunque la stessa energia, cioè la trasformazione di molecole attive di una specie in molecole attive di un'altra avverrebbe senza variazione della loro energia totale. Per quanto riguarda la catalisi omogenea il Lewis pensa che l'azione di un catalizzatore e quella della temperatura devono essere strettamente collegate e della stessa natura. Il catalizzatore aumenta la densità della radiazione caratteristica per la attivazione delle molecole del sistema cata-

([12]) Ber. Deutsch. Phys. Ges., **13**, 1117 (1911); Phys. Zeitschr., **12**, 1013 (1911); cfr. anche *E. Wertheimer*, Ber. Deutsch Phys. Ges., **14**, 431 (1912).

lizzato con l'emettere radiazioni di lunghezza d'onda determinata. Circa il meccanismo della catalisi eterogenea lo stesso autore, in base alle note esperienze del Langmuir, secondo il quale l'adsorbimento di gas su certi metalli è accompagnato dalla dissociazione delle molecole in atomi, nota che molecole biatomiche richiedono per la dissociazione diretta, che in questo caso corrisponderebbe all'attivazione, dalle 50.000 alle 100.000 cal. per gr. mol. Invece se tale dissociazione avviene per opera del catalizzatore, sul quale il gas si condensa, si dovrà tener conto soltanto del calore di sublimazione degli atomi, diminuito del calore di condensazione delle molecole. Secondo il Lewis occorrerebbero così solo 5000-10000 cal. Il catalizzatore diminuisce pertanto l'energia occorrente per l'attivazione, rendendo possibili certe reazioni che senza di lui non potrebbero avvenire ([13]). Inoltre data la stretta relazione tra l'azione catalitica e quella della temperatura il catalizzatore dovrebbe diminuire il coefficiente di temperatura della reazione non catalizzata ([14]) e ciò infatti fu constatato in diversi casi.

Un'altra teoria della reazione e della reattività in base alla radiazione è quella di E. C. C. Baly ([15]). Ogni atomo forma un campo elettromagnetico di cui è il centro: da questo campo trae origine l'affinità. Ogni atomo ha dunque due parti, una positiva e l'altra negativa. Quando due facce di nome contrario appartenenti a due atomi si uniscono, si forma una molecola con emissione di energia: la molecola a sua volta avrà pure due parti l'una positiva e l'altra negativa e così si formerà un altro campo elettro-magnetico le cui linee di forza possono essere più o meno condensate. A seconda del grado di condensazione di queste linee di forza si ha quello che il Baly chiama *fase molecolare*. Si passa da una fase meno condensata ad una successiva più condensata, con la emissione di un *quantum molecolare*. Poichè gli atomi quando formano una molecola non perdono la loro individualità per quanto riguarda l'assorbimento e l'irraggiamento di energia, il *quantum molecolare* si deve considerare la somma di un numero intiero di *quanta atomici*. Così pure ogni atomo possiede una o più frequenze determinate che costituiscono la base del sistema delle frequenze caratteristiche della molecola, sistema determinato da una frequenza fondamentale nell'ultrarosso: le altre frequenze della molecola nella parte visibile dello spettro o nell'ultravioletto sono multipli interi della frequenza fondamentale. Una molecola può quindi assorbire o emettere dell'energia se-

([13]) I. Chem. Soc. **115**. 184 (1919). ([14]) Cfr. *U. Pratolongo*, questa Gazzetta. **48**, 121 (1918). ([15]) J. Am. Chem. Soc., **36**, 979 (1915); Phil. Mag., **40**, 1, 15 (1920). Vedi anche un chiaro riassunto dello stesso autore su « Scientia », **37**, 155 (1922).

condo almeno tre frequenze: la frequenza atomica, la frequenza molecolare e la frequenza di fase [16]. La reattività di una molecola dipende dall'essere questa in una fase determinata che di solito risulta meno condensata della fase corrispondente alla molecola inattiva. Per questo occorre che la molecola assorba uno o più quanta molecolari che si potranno fornire esponendo il sistema all'azione di una sorgente termica o luminosa, o anche mediante un catalizzatore. Secondo il Baly l'azione del catalizzatore si spiegherebbe nel seguente modo.

Quando i campi atomici esterni di una molecola non si equilibrano, la condensazione non può essere forte per mancanza di compensazione: rimane quindi libero un eccesso di affinità. Se una molecola di tal genere forma un composto di addizione con un altra molecola, essa passa in una fase più condensata con sviluppo di uno o più quanta molecolari. Ora se le due molecole hanno le stesse frequenze infrarosse, i quanta ceduti dalla prima molecola possono essere assorbiti dalla seconda che, per questo, può trasformarsi in una fase meno condensata o più reattiva. Sembra che questo cambiamento di fase possa essere operato dal solvente. Una sostanza agisce dunque da catalizzatore quando, per la formazione di composti di addizione con la sostanza catalizzata, la può trasformare in una fase meno condensata mentre essa passa in una fase più condensata.

Risulta dunque dagli studi e dalle indagini di numerosi ed autorevoli ricercatori che la prima fase di ogni reazione chimica consiste nell'attivazione delle molecole, richiedenti, per questo, una determinata quantità di energia.

In base alle teorie della radiazione, un catalizzatore viene considerato come capace o di aumentare la densità della radiazione necessaria all'attivazione, o di diminuire il valore dell'incremento critico, o di attivare le molecole a spese della propria energia.

Su quanto il Lewis ammette a proposito della catalisi eterogenea, si possono fare alcune osservazioni. Le esperienze fatte dal Langmuir [17] sulla dissociazione dell'idrogeno in seguito all'azione di determinati metalli erano fatte a temperature superiori a 1000° e quindi non può meravigliare il fatto che il metallo adsorba l'idrogeno e poi lo dissoci. Ammettere che i metalli che adsorbono l'idrogeno lo possano dissociare anche a temperature prossime a quelle ordinarie, alle quali d'altra parte

(16) Ammettendo ciò si evitano le obbiezioni e le critiche già mosse alla teoria dell'irraggiamento monocromatico, cfr. ad es. *I. Lagmuir*, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2190 (1920). (17) J. Am. Chem. Soc., **34**, 860 (1912); **36**, 1708 (1914); **37**, 1139 (1915); **38**, 1145 (1916).

si compie un numero considerevole di reazioni catalitiche, può essere arbitrario. Innanzi tutto, per quanto mi consta, non esistono dei fatti sperimentali su cui solidamente possa basarsi un'ipotesi siffatta. Il considerevole calore molecolare di adsorbimento dell'idrogeno su nichel ([18]), uguale a circa 11.500 cal., rende l'ipotesi della dissociazione poco probabile: bisognerebbe altrimenti ammettere che il legame intercedente tra i due atomi dell'idrogeno fosse meno forte di quello che si stabilisce tra gli atomi del gas e quelli del metallo: cioè il costituirsi del cosidetto «complesso di superficie» implicherebbe una emissione di circa 100.000 cal. poichè si calcola che il calore necessario per dissociare una molecola di idrogeno ammonti, secondo le misure più attendibili, da 80.000 a 95 000 cal. ([19]). Ma v'ha di più. Secondo il Lewis, il meccanismo della dissociazione operata dal catalizzatore sarebbe questo. Le molecole gassose vengono adsorbite dal catalizzatore e quindi dissociate negli atomi.

Gli atomi sublimano: la molecola attivata, cioè scissa ne' suoi atomi, ha così acquistato quella reattività di cui ha bisogno per entrare in reazione. La quantità di calore equivalente all'energia di attivazione, sarebbe uguale al calore di sublimazione degli atomi diminuito del calore di condensazione delle molecole. Essendo ora tale quantità uguale

([18]) *B. Foresti*, questa Gazzetta, **53**, 487 (1923). Anche per altri metalli avviene che l'idrogeno venga adsorbito con cessione di calore: col Pd. vengono cedute circa 9200 cal. *Favre*, Compt. rend., **78**. 1263 (1874); col platino circa 34000. ([19]) Per diverse ragioni, si è propensi a credere (*M. Padoa*, questa Gazzetta. **52**. 2, 189 (1922), che le valenze stabilizzanti il reticolo dei metalli siano di natura secondaria. Ciò ammesso, anche l'affinità superficiale del reticolo, per la saturazione della quale il gas viene assorbito, sarà di natura secondaria, e quindi se si suppone che la molecola si dissoci alla superficie del metallo, gli atomi risultanti non potranno essere trattenuti che per valenze secondarie. Se gli atomi del metallo che costituiscono la superficie adsorbente, impegnassero le loro valenze principali si formerebbe un vero e proprio composto il che porterebbe ad una disgregazione del reticolo con una conseguente formazione del reticolo del nuovo composto o di molecole liquide e gassose. Le combinazioni che l'ossido di carbonio può dare con il nichel ed il ferro (carbonili) sono in accordo con questo modo di vedere, quando si sa che l'ossido di carbonio, almeno dal nichel, viene adsorbito ad una temperatura alla quale il nicheltetracarbonile si scompone.

(Cfr. *H. S. Taylor* e *R. M. Burns*, J. Am. Chem. Soc., **43**. 1273 (1921)). Ancor più difficilmente accettabile diventa l'ipotesi della dissociazione, quando le molecole adsorbite sono quelle di un composto a carattere saturo come sarebbe l'etano. Si dovrebbe giungere altrimenti ad una scissione della compagine molecolare il che renderebbe probabilmente irreversibile l'adsorbimento, contrariamente a quanto si verifica in pratica entro ad un determinato campo di temperatura.

a 5.000-10.000 calorie, mentre senza il catalizzatore occorrerebbe circa dieci volte più calore, il Lewis trae la conclusione che il catalizzatore diminuisce l'incremento critico dell'energia occorrente alla reazione e in ciò consisterebbe l'azione catalitica di alcuni metalli. Ma quì è facile domandare se il bilancio termico così proposto sia veramente esatto. Sia che si operi in presenza del metallo, sia che si consideri la dissociazione effettuabile senza di esso, si parte sempre da molecole gassose, per giungere ad atomi gassosi. Ed allora in virtù di quale principio la dissociazione effettuata, per tramite del metallo, dovrebbe richiedere un'energia circa dieci volte minore? Il principio di Hess richiede invece che l'energia messa in giuoco nei due casi ammonti alla stessa quantità. Si sottintende che, finito il processo, il metallo si trovi nelle condizioni iniziali.

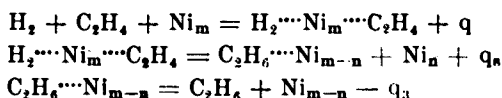
II. — Assai probabilmente, almeno per quanto riguarda la catalisi eterogenea, la reazione si compie tra le molecole che si trovano condensate alla superficie del catalizzatore ([20]). Consideriamo, ad esempio l'idrogenazione su nichel dell'etilene, che è uno dei casi più semplici, poichè la reazione è univoca e tutte le sostanze che vi partecipano si trovano allo stato gassoso. Possiamo ammettere che il processo si compia in varie fasi:

a) Adsorbimento dell'etilene e dell'idrogeno da parte del nichel.

b) Combinazione delle molecole adsorbite per dare etano adsorbito.

c) Evaporazione dell'etano dalla superficie del metallo.

Se q e q_2 sono le quantità di calore sviluppate per la a) e la b) e $-q_3$ il calore assorbito durante la c), lo schema di tutta la reazione potrà essere rappresentato dalle seguenti equazioni termochimiche:

$$H_2 + C_2H_4 + Ni_m = H_2\cdots Ni_m \cdots C_2H_4 + q$$
$$H_2\cdots Ni_m \cdots C_2H_4 = C_2H_6\cdots Ni_{m-n} + Ni_n + q_2$$
$$C_2H_6\cdots Ni_{m-n} = C_2H_6 + Ni_{m-n} - q_3$$

D'altra parte è possibile calcolare dai calori di combustione dei tre componenti (idrogeno, etilene, etano) il calore Q della idrogenazione dell'etilene per cui, essendo Q = 35.000 cai. ([21]) avremo:

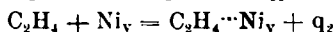
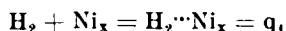
$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 + 35.000 \text{ cai.}$$

([20]) *E. Armstrong* e *T. P. Hilditch*, Proc. Roy. Soc., **96**, 137, 322 (1919); **100**, 240 (1921); *I. W. D. Bancroft*, I. Phys. Ch., **21**, 573 (1917). ([21]) *H. Wartemberg*, Z. physik. Chem., **61**, 366 (1908) in base ai valori medi del calore di combustione forniti dal *Thomsen*, Z. physik. Chem., **52**, 393 (1905) e da *Berthelot*

e quindi per i noti principii termochimici, potremo porre:

$$Q = 35.000 = q + q_s - q_3 \ (1),$$

La formazione del complesso $H_2 \cdots Ni_m \cdots C_2H_4$ implica lo sviluppo di calore q. Se si ammette che i calori di adsorbimento siano adittivi in modo che, essendo:

$$H_2 + Ni_x = H_2 \cdots Ni_x = q_1$$
$$C_2H_4 + Ni_y = C_2H_4 \cdots Ni_y + q_2$$

dove $x + y = m$, la somma $q_1 + q_2$ possa essere uguagliata al calore di formazione del complesso, cioè q, allora la (1) diventerà:

$$35.000 = q_1 + q_2 + q_s - q_3,$$

Ma q_1, q_2, q_3 non sono altro che i calori molecolari di adsorbimento dell'idrogeno, etilene ed etano, così che, una volta conosciuti, è facile determinare q_s che sarebbe, diciamo così, il «calore di trasposizione del complesso superficiale». Avendo già determinato q_1 [22], procedetti alla misura di q_2 e q_3, ottenendo per q_2 5845,6 cal. (valore medio di 6 esperienze) e per q_3 5004,7 cal. (valore medio di 4 esperienze).

Essendo q_1 uguale a calorie 11430,8 avremo (in cifra tonda):

$$q_s = 35.000 - 12272 = 22728 \text{ cal.}$$

Se le molecole dei componenti il sistema chimico vengono adsorbite dal catalizzatore senza subire dissociazione o profonde alterazioni nella loro struttura, l'effetto esotermico che si nota in seguito all'adsorbimento deve risultare uguale alla somma delle quantità di calore

---

e *Matignon*, Compt. rend., **30**, 547 (1893); **111**, 12 (1890) ottenne 35.000 cal. Se si tien conto anche dei dati di *Favre* e *Silbermann*, Ann. Chim. Phys., **34**, 357 (1852) e di *Mixter*, Sill. Journ., **12**, 347 (1901) riferentesi al calore di combustione dell'etilene e se si assume per il calore di formazione dell'acqua 68200 cal., *W. Nernst*, Sitzungsber. Preuss. Akad., 254 (1909) si ottiene 34.700 cal. Il lavoro dovuto alla diminuzione di volume in seguito alla formazione dell'etano importerebbe circa 600 cal., alle ordinarie temperature. di modo che, anche per la divergenza che si nota tra i dati termici dell'etilene forniti da vari esperimentatori si può benissimo confondere il calore di reazione a pressione costante con quello a volume costante.

[22] *B. Foresti*, l. c.

q_{H_2}, $q_{C_2H_4}$, $q_{C_2H_6}$ e q', q'', q''' rispettivamente cedute dalle molecole del gas e dagli atomi del metallo. Così che avremo:

$$q_1 = q_{H_2} + q' \; ; \; q_2 = q_{C_2H_4} + q'' \; ; \; q_3 = q_{C_2H_6} + q'''$$

D'altra parte se con Q_s indichiamo il calore ceduto da una gr. molecola di idrogeno ed una di etilene adsorbite dal metallo per darne una pure adsorbità di etano, sarà:

$$q_s = Q_s - q' - q'' + q'''$$

ed allora dalla (1) avremo:

$$Q = (q_{H_2} + q') + (q_{C_2H_4} + q'') + Qs - (q' + q'' - q''') - (q_{C_2H_6} + q''')$$

e semplificando:

$$Q = q_{H_2} + q_{C_2H_4} + Q_s - q_{C_2H_6} \quad (2).$$

L'ipotesi più semplice che si possa fare è che metallo e gas in parti uguali contribuiscano alla spesa di energia che si verifica in seguito all'adsordimento, cioè che sia:

$$q_{H_2} = \frac{q_1}{2} \; ; \; q_{C_2H_4} = \frac{q_2}{2} \; ; \; q_{C_2H_6} = \frac{q_3}{2}$$

Ed allora dalla (2) avremo:

$$Qs = Q - \frac{q_1 + q_2 - q_3}{2} = 35.000 - 6.136 = 28.864 \text{ cal.}$$

Alla superficie del nichel l'idrogenazione si compirebbe con uno sviluppo di calore di cal. 28.864 o almeno con uno sviluppo di una quantità minore di 35.000 purchè q_{H_2}, $q_{C_2H_4}$, $q_{C_2H_6}$ siano sempre positivi e che $q_{C_2H_6}$ sia minore di $q_{C_2H_4} + q_{H_2}$.

Se invece si tien conto della teoria del Baly secondo la quale la funzione del catalizzatore consisterebbe nel conferire, a spese proprie, l'energia necessaria alla molecola condensata su di esso in modo da portarla in una fase meno condensata, allora il nichel dovrebbe non solo cedere alle molecole adsorbite le quantità di calore (q_{H_2}, $q_{C_2H_4}$, $q_{C_2H_6}$) equivalenti in questa caso all'energia d'attivazione dei tre gas, ma anche quelle corrispondenti ai calori di adsorbimento e che sono q_1, q_2 e q_3. Ed allora potremo porre:

$$q' = q_1 + q_{H_2} \qquad q'' = q_2 + q_{C_2H_4} \qquad q''' = q_3 + q_{C_2H_6}$$

per cui, analogamente a quanto sopra, si giunge alla relazione:

$$Q = Q_s - q_{H_2} - q_{C_2H_4} + q_{C_2H_6}$$

ed in base alla teoria Haber–Lewis, qualora si considerino le molecole adsorbite nello stato attivo, $Q_s = O$ e quindi:

$$Q = q_{C_2H_6} - (q_{H_2} + q_{C_2H_4})$$

Se sperimentalmente si potesse giungere alla determinazione della variazione di energia del nichel, allora si potrebbe in base alla verifica di questa relazione venire in sostegno o contraddire con dati di fatto alla teoria del Baly sulla catalisi eterogenea. Ma se l'esperienza non è in grado di poter fornire dati in argomento, pure contro l'accettazione della teoria del Baly e l'ammettere che le molecole adsorbite si trovino nella cosidetta fase attiva, si possono muovere alcune osservazioni.

La « fase » in cui si trova la molecola dipende, come si è visto dal grado di condensazione delle linee di forza che si stabiliscono per il campo formato dalla parte positiva e dalla parte negativa della molecola. D'altra parte secondo I. Stark [23] *l'affinità residua* da cui dipende la formazione dei composti di addizione, risiederebbe nel campo delle linee di forza intorno alle molecole. Così, poichè con tutta probabilità l'adsorbimento è causato dalla completa o parziale saturazione di questa affinità secondaria per opera dell'affinità residua esistente alla superficie del reticolo costituente il catalizzatore, la molecola gassosa quando viene adsorbita dal catalizzatore dovrebbe cedere una certa quantità di energia corrispondente all'affinità messa in gioco. Ed allora come potrebbe passare la molecola in una fase meno condensata? Tutt'al più volendo tener conto della teoria dell'attivazione, applicata alla catalisi eterogenea, si dovrebbe ricercare la causa dell'attivazione delle molecole, in un certo « rilassamento » delle valenze primarie che reggono l'edificio molecolare, in seguito al turbamento dell'equilibrio, in cui si trovano gli atomi, per influenza dell'affinità residua in parte o totalmente saturata. Ciononondimeno, mi sembra che non si debba senza altro considerare la molecola adsorbita come attiva almeno dal punto di vista della reazione ordinaria; piuttosto propendo a credere che il catalizzatore, anzichè fornire al sistema l'energia, (non fornibile dall'ambiente esterno) necessaria ad uguagliare il valore critico, gli permetta di giungere alla fine della reazione per una via diversa e a tappe

(23) Jahrbuch d. Radioaktivität und Elektr. 5, 125 (1908).

successive (reazioni e prodotti intermedi) per ognuna delle quali l'incremento critico è minore di quello relativo alla reazione « totale » cioè effettuantesi senza catalizzatore.

Il catalizzatore non diminuisce dunque l'incremento critico della reazione « totale » ma rende possibili un certo numero di reazioni intermedie (nel caso più semplice secondo lo schema già proposto) ad incremento critico minore, senza escludere che la somma di questi incrementi possa essere anche maggiore dell'incremento critico della reazione « totale ». A conclusioni analoghe giunse pure U. Pratolongo ne' suoi studi sulla cinetica chimica

III. Se si considera la reazione $A + B = AB + q_1$, dove q_1 è il calore dovuto alla combinazione, e posto che q_A, q_B, sieno i calori di attivazione delle sostanze che partecipano alla reazione e q_{AB} il calore di disattivazione del prodotto della reazione, si avrà

$$q = q_{AB} = (q_A + q_B)$$

Suppongasi ora che la reazione si compia per altra via e cioè secondo lo schema:

$$A + B \rightarrow M \rightarrow N \rightarrow AB$$

dove M e N sono sostanze intermedie che si formano durante la reazione: anche in questo secondo caso il calore complessivo della reazione sarà q, e se q_M e q_N sono i calori di attivazione dei prodotti intermedi q_1, q_2, q_3 i calori delle reazioni intermedie, si avrà:

$$q_1 = q_M - (q_A + q_B) \qquad q_2 = q_N - q_M \qquad q_3 = q_{AB} - q_N$$

Sommando membro a membo ed essendo $q_1 + q_2 + q_3 = q$, si ottiene:

$$q = q_{AB} - (q_A + q_B)$$

I calori di reazione resterebbero dunque indipendenti dalla via seguita dalla reazione: cioè quando A e B reagiscono per dare direttamente la sostanza finale AB o la sostanza intermedia M, si richiederebbero gli stessi calori di attivazione.

Ma ciò appare poco probabile: sembra più logico ammettere che a seconda delle trasformazioni chimiche che una sostanza può subire, diversi debbano essere i gradi di attivazione necessari e quindi i relativi calori di attivazione varieranno per una stessa sostanza a seconda della reazione che avrà luogo. Estendendo questo concetto al caso precedente, si avrà:

$$q_1 = q_M - (q'_A + q'_B) \quad q_2 = q_N - q'_M \quad q_3 = q'_{AB} - q'_N$$

e quindi:

$$q = (q_M + q_N + q'_{AB}) - (q'_A + q'_B + q'_M + q'_N)$$

Il calore di reazione sarebbe uguale alla somma dei calori di disattivazione delle sostanze prodotte dalle varie reazioni intermedie meno la somma dei calori di riattivazione delle sostanze reagenti nelle stesse reazioni.

Nella discussione fatta in questa nota si è giunti alla relazione:

$$Q = q_{C_2H_6} - (q_{H_2} + q_{C_2H_4})$$

Si deve notare che i calori necessari alla attivazione per la reazione $C_2H_4 + H_2$ alla superficie del catalizzatore sono q_{H_2} e $q_{C_2H_4}$, mentre $q_{C_2H_6}$ è corrispondente a quello dell'etano.

Se si considera la reazione fuori del catalizzatore, i calori di attivazione e di disattivazione devono essere diversi e cioè q'_{H_2}, $q'_{C_2H_4}$, $q'_{C_2H_6}$ e per questo:

$$Q = q'_{C_2H_6} - (q'_{H_2} + q'_{C_2H_4})$$

Questo risultato non è privo d'interesse quando si osserva che altrimenti le molecole per attivarsi fuori o sul catalizzatore richiederebbero la stessa energia e quindi non sarebbe possibile sostenere l'ipotesi che l'azione catalitica possa spiegarsi col prodursi di reazioni intermedie ad incremento critico minore.

E. K. Rideal in una conferenza del 19 giugno 1923 e della quale ho letto una traduzione francese (Bull. soc. chim. [4], **33**, 1326 (1923)), estende i concetti del Lewis alle reazioni eterogenee, considerando il caso di una molecola che, in seguito all'adsorbimento su di un catalizzatore, viene scissa in atomi che poi evaporano. Il Rideal implicitamente ammette che il calore di attivazione sia indipendente dal genere della reazione e giunge alla conclusione che la quantità di calore necessaria per dissociare la molecola sia uguale alla somma dei calori di attivazione della molecola più quelli di disattivazione degli atomi e del catalizzatore.

Tale conclusione appare alquanto problematica avendo l'A. ammesso che il calore di attivazione di una determinata sostanza sia sempre lo stesso qualunque sia il genere della trasformazione e neppure soddisfano la discussione algebrica e le operazioni relative eseguite per giungere al risultato testè accennato.

PARTE SPERIMENTALE.

I calori dell'adsorbimento dell'etilene e dell'etano furono misurati con lo stesso dispositivo già da me adoperato ([24]), per le stesse esperienze riguardanti l'idrogeno.

L'etilene fu preparato per azione di alcool etilico su acido fosforico sciropposo mantenuto alla temperatura di 210°-220°, come è prescritto dal Newth ([25]). Il prodotto gassoso che si svolgeva veniva fatto passare prima attraverso ad un serpentino mantenuto freddo con acqua corrente, poi attraverso un altro che, immerso in un miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale da cucina, era mantenuto alla temperatura di circa -20°. Il gas quindi si raccoglieva in un gasometro su acqua salata e prima di essere adoperato per le esperienze veniva privato delle piccole quantità di ossigeno contenute facendolo passare attraverso a tre bottiglie di lavaggio contenenti una soluzione alcalina di acido pirogallico, indi seccato su acido solforico e anidride fosforica. L'etilene così purificato conteneva circa il tre per cento di azoto. Dal punto di vista dell'esperienza il gas poteva considerarsi puro, poichè l'azoto non viene adsorbito dal nichel ([26]).

I dati ottenuti nell'esperienze fatte con l'etilene sono raccolti in questa tabella ([27]).

Esperienze	Volume adsorbimento ridotto a 0° e 760 mm. cc.	Calorie dovute allo adsorbimento	Calore molecolare d'adsorbimento a vol. cost. Qv.	Pressione sul nichel al momento dell'esperienza mm. Hg
1	7,5327	1,88095	5029,6	—
2	7,9380	2,24306	5869,1	0,055
3	7,5000	2,38980	6655,6	0,075
4	7,5400	2,09300	5724,1	0,085
5	7,4610	2,12020	5897,7	0,010
6	7,3170	2,09710	5897,8	0,020
		Valore medio	5845,6	

([24]) *B. Foresti*, l. c. ([25]) J. Chem. Soc., **79** 915 (1907). ([26]) Cfr. *Taylor* e *Burns*, l. c. ([27]) « La Catalyse en Chimie Organique », 152 (1913).

L'etano veniva preparato per idrogenazione dell'etilene in presenza di nichel ridotto, secondo P. Sabatier ([28]). L'eccesso di etilene si eliminava con acqua di bromo, indi il gas veniva fatto passare attraverso due bottiglie di lavaggio contenenti soluzione al 20 % di KOH, poi, per eliminare il poco ossigeno e l'umidità, lo si sottoponeva ad un trattamento uguale a quello adoperato per l'etilene. Si otteneva così un gas contenente il 95 % di etano: il resto era costituito da azoto.

Le esperienze fatte diedero i seguenti risultati ([29]):

Esperienze	Volume adsorbimento ridotto a 0° e 760 mm. cc.	Calorie dovute allo adsorbimento	Calore molecolare d'adsorbimento a vol. cost. Qv.	Pressione sul Ni al momento dell'esperienza m.m. Hg.
1	7,0059	1,6963	4821,1	0,0025
2	6,3875	1,53265	4772,9	0,03
3	6,2394	1,60111	5142,1	0,008
4	5,8753	1,54518	5283,1	0,015
		Valore medio	5004,7	

In tutte queste esperienze il campione del nichel adoperato fu sempre quello, cioè gr. 8.5404.

Poichè queste misure venivano fatte con nichel evacuato a 0° e alla stessa temperatura si faceva adsorbire il gas misurandone le quantità e il calore sviluppato dopo 15 minuti, ritengo che i valori ottenuti si debbano soltanto riferire a vero adsorbimento o condensazione superficiale del gas. In queste condizioni di esperienza la diffusione del gas entro al metallo è da ritenersi trascurabile.

Ringrazio il laureando Sig. Adelmo Cavatorta del valido aiuto prestatomi nell'eseguire queste esperienze.

Parma. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Agosto 1923.

([28]) Nei calcoli si pose il volume molecolare dell'etilene uguale a cc. **22312**, *Saussure*, Tabelle Landolt-Bönrstein. 62 (1912); *Stahrfoss*, Arch. phys et nat., [4] **28**, **384** (**1909**). Per C_p si usò il valore di *E. Wiedmann*, Pogg. Ann. **157**, **1** (**1876**) e cioè 9,56. ([29]) Per l'etano si assunse quale volume molecolare cc. 22160; *G. Baume* e *L. Perrot*. J. chim. phys, **6**, 610 (**1908**); **7**, 369 (1909) e per C_p **11,135** *H. B. Dixon*, *C. Campbell* e *A. Parker*, Proc. Roy, Soc. London, **100**, **1**, (**1921**).

ERRATA-CORRIGE

FORESTI B. — Studi sulla catalisi per azione dei metalli suddivisi. - II. Effetto termico dell'idrogenazione dell'etilene alla superficie di nichel finamente diviso. - Gazz. chim. ital. 54, 132 (1924).

pag.	riga	Errata	Corrige
143	11	q_1	q
»	15	$q_{AB} = (q_A + q_B)$	$q_{AB} - (q_A - q_B)$
»	27	reazione	attivazione
144	16	C_9H_4	C_2H_4

PADOA M. e VITA Nerina. — Sul rendimento delle reazioni fotochimiche con luci complesse. - Gazz. chim. It., anno 54, fasc. II, pag. 147.

Il n. (7) del testo deve corrispondere al n. (6) di piè pagina
» » (9) » » » » » » (7) » » »
» » (10) » » » » » » (8) » » »
» » (8) » » » » » » (9) » » »
» » (13) » » » » » » (11) » » »
» » (12) » » » » » » (10) » » »
» » (14) » » » » » » (12) » » »
» » (15) » » » » » » (13) » » »
» » (17) » » » » » » (14) » » »
» » (16) » » » » » » (15) » » »
» » (18) » » » » » » (1) a pag. 156
» » (19) » » » » » » (16) di piè pagina
» » (20) » » » » » » (17) » » »

I. — I filtri da noi adoperati erano tali per composizione, concentrazione e spessore da lasciar passare la luce della lampada ad arco secondo le caratteristiche indicate nella tabella seguente in cui si trovano l'indicazione della qualità dei filtri, del colore della luce, dell'intervallo di lunghezza d'onda, dell'energia misurata bolometricamente, dell'energia contenuta in ogni zona prima del passaggio nei filtri e finalmente del coefficiente di assorbimento ottenuto facendo il rapporto dell'energia prima e dopo il passaggio attraverso il filtro.

	λ	Misure dell'energia che passa pei filtri	Energia nell'arco	Coefficienti di assorbimento parziali	Coefficiente di assorbimento totale
Bianco (soluz. allume) . .	380-722	412422	410810	—	0,61
Verde (id. e $NiSO_4 + H_2O$)	567-480	7878	85053	0,09	
Bleu (id. e $CuSO_4 + NH_3 + H_2O$	480-420	11654	20868	0,56	
Violetto (id. ed $I + CCl_4$)	722-607; 420-380	—	1880	1	
Rosso (id. ed Eosina $+ H_2O$)	722-607	230470	234577	0,98	
Zona perduta	607-567	—	68432	—	

Occorre far notare anzitutto che i numeri indicanti le energie sono espressi in unità arbitrarie, ciò che non dà luogo ad inconvenienti trattandosi di misurare dei rapporti. La ripartizione dell'energia dell'arco nelle varie zone dello spettro è stata calcolata come segue. Le misure spettro-fotometriche di Rudolph, König e Vogel [1] danno per il confronto fra la luce del sole e quella dell'arco i seguenti rapporti:

λ	633	600	555	517	486	464	444	426
$\frac{\text{sole}}{\text{arco}}$	0,80	0,83	1	1,25	1,59	1,89	2,24	2

Ora poichè è nota la curva di ripartizione dell'energia del sole (spettro terrestre) si può su tali dati tracciare la curva dell'arco. L'energia contenuta nelle zone corrispondenti ai nostri filtri si calcola facilmente dalla superficie limitata dalle ordinate estreme. Abbiamo parlato di spettro visibile perchè l'ultra rosso venne escluso impiegando sempre un filtro costituito da una soluzione di allume di rocca.

[1] *Schaum*, Photochemie, 193.

Le misure bolometriche si sono potute eseguire con le luel verde, rossa e bleu mediante elementi termoelettrici. Per il violetto, in mancanza di a'tri mezzi, abbiamo provveduto con una pila fotoelettrica a lastre di rame ossidato [5]. Si rilevò in tal modo che l'intensità del violetto era pressochè la medesime sia facendo agire la zona violetta dello spettro senza nessun filtro, sia interponendo il nostro filtro, ciò che denota un assorbimento trascurabile.

Come si rileva dalla tabella precedente i nostri filfri lasciano passare quasi tutta l'energia delle luci rossa e violetta, il 56 % della bleu e soltanto il 9 % della verde.

Ciò posto abbiamo determinato l'azione chimica delle varie zone di luce ottenuta coi medesimi filtri. Per osservare l'andamento della reazione già citata di ossidazione dell'acido iodidrico si procedeva così: soluzioni normali di ioduro potassico e di acido solforico venivano mescolate in parti uguali mettendosi cosi in libertà acido jodidrico. In tale soluzione veniva sciolto l'ossigeno dibattendola con aria e facendovi pure gorgogliare aria durante le esperienze. Lo jodio messo in libertà veniva titolato con iposolfito normalcentesimo; in ogni esperienza si doveva fare una piccola correzione per tener conto della quantità di acido jodidrico che si ossida spontaneamente anche nell'oscurità.

La luce dell'arco voltaico veniva filtrata attraverso l'allume di rocca ed i vari filtri colorati (quando non si trattava di determinare l'azione della luce bianca) e concentrata con palloni sferici in un fuoco che si andava a formare nella provetta contenente il liquido sensibile. Questa era situata in un grande bicchiere di vetro pieno d'acqua mantenuta a temperatura costante con un termostato. Naturalmente si adottarono le opportune precauzioni per proteggere la provetta dalla luce diffusa.

Facendo agire con tale dispositivo successivamente, e per tempi uguali la luce bianca ad una delle luci colorate si poteva determinare il rapporto dell'intensità d'azione. I risultati ottenuti nei vari confronti delle luci colorate con la luce bianca sono espressi dai seguenti rapporti:

$$\frac{\text{bleu}}{\text{bianco}} = 0.533 \quad \frac{\text{rosso}}{\text{bianco}} = 0.112 \quad \frac{\text{verde}}{\text{bianco}}\ 0.161 \quad \frac{\text{viola}}{\text{bianco}} = 0.315$$

Si noti che per l'azione della luce violetta, poichè il filtro lasciava passare anche del rosso, [7] si dovette sottrarre l'azione chimica che questo produce: questa si è calcolata come segue. L'energia della zona

[5] *Gouy* e *Rigollot* Compt. rend. **106**, 1470. Beiblätter zu den Ann. der Physik **12**, 681. [6] Come si rileva anche dalle indicazioni della precedente tabella. [7] *Eler*, Photochemie, **170** (**1906**); *Plotnikow*, Photochemie, 82 (**1910**).

rossa era in totale (misura bolometrica in unità arbitrarie espressa dal numero 103823; quella del rosso contenuto nel viola, espressa nella stessa scala, era 91524. Pertanto l'azione dei raggi rossi contenuti nel viola era da calcolarsi come

$$\frac{91524}{103823}$$

dell'azione totale della zona rossa.

Ciò posto, se si fa la somma dei quattro rapporti suindicati si trova che questa è 1,121, ciò che dimostra che il rendimento delle reazioni. facendo agire separatamente le varie luci è superiore a quello della luce complessa, sebbene si abbiano forti perdite attraverso i filtri e sebbene si sia trascurato l'azione della zona giallo aranciata nell'intervallo 567 = 607 $\mu\mu$. Se ora, come prima approssimazione, si ammette che le diminuzioni d'azione fotochimica siano proporzionali alle rispettive quantità di energia perdute in ogni zona luminosa, si può calcolare quale sarebbe stata l'azione se le luci semplici avessero agito integralmente, cioè con la stessa intensità che possedevano nella luce bianca. In questo modo i rapporti d'azione, tenuto conto coi coefficienti di assorbimento precedentemente indicati, diventano:

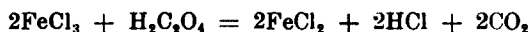
$$\frac{\text{bleu}}{\text{bianco}} = 0,951 \quad \frac{\text{rosso}}{\text{bianco}} = 0,114 \quad \frac{\text{verde}}{\text{bianco}} = 1,79 \quad \frac{\text{viola}}{\text{bianco}} = 0,315$$

sommando si ottiene 3,17, ciò che vuol dire che il rendimento reale ottenuto con le luci separate rispetto a quello prodotto dalla luce bianca sale nientemeno che al 317 %.

Tale notevole risultato avrebbe potuto suscitare obbiezioni, tra le quali la seguente: se il confronto fra le azioni delle luci colorate e della luce bianca si fa partendo sempre da soluzioni vergini di acido jodidrico, ogni luce colorata viene ad usufruire della concentrazione iniziale, ciò che la porrebbe in migliori condizioni della luce bianca. Per dimostrare che tale circostanza non portava sensibili errori abbiamo seguite due vie: anzitutto abbiamo trovato i rapporti dei tempi necessari per avere uguali azioni con una luce colorata e con luce bianca ed abbiamo visto che questi rapporti sono uguali a quelli delle azioni ottenute in tempi uguali. In secondo luogo abbiamo fatto agire sulla stessa porzione di liquido sensibile successivamente le varie luci ed abbiamo veduto che la somma di tali azioni corrisponde alla somma dei singoli rapporti. La coincidenza dei risultati coi vari modi di operare si spiega osservando che la variazione di concentrazione dell'acido jodidrico dall'inizio alla fine delle esperienze era assai piccola.

(*) *Krüss*, Kolorimetrie u. quantitative speckträlanalyse, 225-263 (1891)

Con gli stessi metodi abbiamo poi sperimentato sulla reazione di ossidazione e riduzione cui dà luogo la miscela di cloruro ferrico e di acido ossalico.

$$2FeCl_3 + H_2C_2O_4 = 2FeCl_2 + 2HCl + 2CO_2$$

La soluzione conteneva gr. 64 di acido ossalico per litro ed era circa normalcentesima rispetto al ferro. Per rendere più precise le determinazioni abbiamo modificato il metodo analitico usato dai precedenti sperimentatori [9]. Aggiungendo una soluzione di solfocianato al 10 % alla soluzione sensibile si ottiene la nota colorazione rossa di cui l'intensità sarà tanto minore quanto più è progredita la riduzione del sale ferrico. Dopo qualche esperienza si riesce agevolmente a distinguere differenze anche minime: bene inteso che il solfocianato va aggiunto dopo che la luce abbia agito e sempre nella stessa quantità perchè si formano dei complessi (ferri solfocianati) che danno luogo a variazioni della colorazione.

Prese queste precauzioni risultava percepibile assai bene la differenza fra due soluzioni di cui l'una aveva ad esempio subito l'azione della luce bianca per 10′ e l'altra di 10′ e 10″. La reazione procede per azione della luce con la semplice miscela predetta, ma si può anche accelerare con catalizzatori: noi abbiamo studiato entrambi i casi.

Senza catalizzatore il campo d'azione è poco esteso e non si poterono determinare che i due rapporti seguenti:

$$\frac{\text{bianco}}{\text{bleu}} = 0,568 \quad \frac{\text{bianco}}{\text{viola}} = 0,113 \quad .$$

Tenuto conto dei coefficienti di assorbimento il primo rapporto diventa 1.01 e il secondo si può ritenere pressochè invariato. Pertanto il rendimento con luci separate sale al 112,3 % rispetto a quello della luce bianca.

Impiegando come sensibilizzatore il bisolfato di chinina (un cc. su 50 di soluzione 1 ‰) oltre che aumentare la velocità di reazione si estende la zona delle radiazioni attive e però abbiamo potuto determinare i seguenti rapporti.

$$\frac{\text{bianco}}{\text{bleu}} = 0,895 \quad \frac{\text{bianco}}{\text{verde}} = 0,0346 \quad \frac{\text{bianco}}{\text{viola}} = 0.148$$

che diventano, tenuto conto dei coefficienti di assorbimento, rispettivamente

1,592 0,385 e 0,148

(*) In questo caso non si può fare i calcoli che mediante il coefficiente di assorbimento globale che nelle misure bolometriche sopra citate risultava 0.61: infatti facendo agire successivamente le varie luci nella stessa porzione di liquido non si possono conoscere i singoli rendimenti.

Il totale di 2,125 sta a significare che nella reazione catalizza il rendimento sale al 212.5 % rispetto alla luce bianca.

II. — Non abbiamo voluto rendere noti i risultati così inaspettati da rischiare d'essere accolti con una certa diffidenza, senza tentare di averne una riconferma per vie diverse.

Anzichè fare agire le varie luci ottenute dai filtri successivamente sulla stessa porzione di liquido o su porzioni diverse, abbiamo pensato di confrontare l'azione su due porzioni uguali dello stesso liquido sensibile di due fasci di luci identici: l'uno inalterato e l'altro disperso attraverso un prisma. Il dispositivo consisteva in una lampada ad arco munita di condensatore: due lenti uguali disposte davanti a due fenditure pure uguali producevano due zone luminose lineari a raggi sensibilmente paralleli. Sul cammino di una di tali zone si pose un prisma equilatero di flint pesante e si fece arrivare lo spettro in una vaschetta a faccie piane contenenti il liquido sensibile.

Contemporaneamente l'altra zona bianca produceva la stessa reazione in altra vaschetta. Anche in questo caso occorreva sapere quanta luce va perduta nelle due riflessioni sulle faccie del prisma e per l'assorbimento del vetro attraversato; a tale scopo si sarebbe potuto utilizzare i dati di precedenti sperimentatori per ciò che riguarda l'assorbimento e le formule di Fresnel che danno i coefficienti di riflessione in funzione dell'indice di rifrazione del vetro e degli angoli [10]. Senonchè dato che l'assorbimento varia assai da una qualità di vetro all'altra, abbiamo creduto meglio determinare direttamente l'estinzione globale dell'azione chimica inerente al passaggio attraverso il prisma e ciò nel seguente modo: facendo cadere il fascio di luce bianca normalmente ad una faccia del prisma, esso vi penetra, si riflette totalmente sopra un'altra faccia ed esce (essendo il prisma equilatero) senza disperdersi per la terza faccia. Se si paragona l'azione chimica di un tale fascio di raggi con quella di un altro fascio che provenga direttamente dal sistema ottico sopradescritto, si ha la misura della perdita di azione chimica dovuta a due riflessioni con incidenza normale ed all'assorbimento di uno spessore di vetro uguale all'altezza del triangolo equilatero che costituisce la base del prisma.

Nel nostro caso questo spessore era di cm. 4.698. Indicando con r il coefficiente di riflessione su una faccia e con a l'estinzione prodotta da un cm. di vetro avremo che la perdita globale d'azione chimica è nel nostro caso $r^2\ a^{4,698}$. Tale espressione per la reazione di ossidazione dell'acido jodidrico assunse il valore di 0,80; nell'eseguire poi le esperienze di confronto tra luce dispersa e luce bianca si fece attraversare nel prisma al fascio di luce da scomporre uno spessore medio di cm. 4,

(10) *Nernst*, z. f. 31. **24**, 335 (1918).

per quale si calcola in base al coefficiente precedente, $r^2\ a^4 = 0.813$. Pertanto attraverso il prisma, nelle nostre condizioni, poteva utilizzarsi l 81.3 % dell'energia chimica. Si noti che tale coefficiente può essere errato soltanto in più perchè la riflessione dei raggi inclinati rispetto alla normale (che avviene quando si vuol produrre lo spettro) è maggiore di quella con incidenza normale.

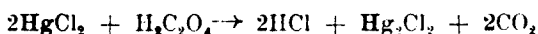
Ed ecco ora i risultati ottenuti: da una serie di esperienze si ebbe per medio rapporto per l'azione dello spettro e quella della luce bianca il valore di 1,78; tenuto conto anche della perdita attraverso il prisma, il rendimento sale così al 218.9 % rispetto a quello della luce bianca. Il risultato è minore di quello avuto con l'altro metodo e ciò per quanto si sia cercato di evitare un eventuale esaurimento della soluzione nei punti illuminati col farvi gorgogliare aria. Non sapremmo precisamente a che cosa attribuire la divergenza dei due risultati: comunque l'effetto della separazione delle radiazioni è pienamente messo in evidenza.

Nel caso della miscela di cloruro ferrico ed acido ossalico si dovette determinare di nuovo l'estinzione dell'azione chimica dovuta al prisma perchè qui le radiazioni efficaci non coprivano una zona tanto estesa come nella reazione precedente e non è neppure da ammettere che quelle efficaci in entrambe le reazioni sieno estinte nelle stesse proporzioni. Così risultò che il nostro prisma lasciava passare attraverso centm. 4 698 il 77 % delle radiazioni attive, da cui si ricava per 4 cm. $r^2\ a^4 = 0.7878$.

L'azione dello spettro nella reazione non catalizzata risultò il 126 per cento di quella della luce bianca, valore che, tenuto conto dell'assorbimento, aumenta al 159,9 %.

Nella stessa reazione sensibilizzata con bisolfato di chinina si trovò che lo spettro dava il 226 % rispetto alla luce bianca e che questo rendimento saliva con la solita correzione al 286,6 %. In entrambi i casi e contrariamente a quanto avviene nell'ossidazione dell'acido jodidrico si trovano con questo metodo rendimenti più alti che col primo dispositivo.

Abbiamo ancora sperimentato col liquido di Eder che dà luogo, come è noto, alla reazione

$$2HgCl_2 + H_2C_2O_4 \rightarrow 2HCl + Hg_2Cl_2 + 2CO_2$$

Questo liquido può venire sensibilizzato con eosina: in questo caso si sono ottenuti risultati meno interessanti dei precedenti per quanto l'effetto delle azioni separate delle varie luci semplici sia ancora sensibile. Facendo agire successivamente nello stesso liquido le luci bleu, verde e violetta si ottiene rispetto al bianco un rendimento dell'80 % che sale, tenuto conto degli assorbimenti dei filtri, al 133 % (¹). Spe-

(¹) Rend. accad. Lincei **24**, I, 828, II, 97 (1915): **25**, I, 808; II, 168, 215 (1916).

rimentando con lo spettro si ha che questo rende il 109 % della luce bianca e che questo rendimento sale a 122.8 %, fatti i calcoli inerenti all'estinzione chimica dovuta al prisma, che è caratterizzata in questo caso dal coefficiente 0.89 per cm. 4.698, e 0,888 per cm. 4.

III. — Noi tenteremo di perfezionare i nostri metodi d'osservazione e di darci ragione dei fattori non conosciuti che possono influire sui rendimenti osservati, nonchè di estendere le nostre ricerche ad altre azioni della luce. Tuttavia non possiamo trattenerci dal tentativo di prospettare la posizione che potrebbe prendere l'effetto da noi osservato di fronte alle conoscenze attuali nel campo fotochimico pure facendo ampie riserve, molto necessarie quando si entra in questo argomento intricatissimo ed in continua evoluzione, sopratutto in causa dei nuovi dati sperimentali che si vanno man mano accertando. Quello che noi abbiamo verificato farebbe pensare che le trasformazioni fotochimiche abbiano luogo con un meccanismo caratteristico per ciascuna lunghezza d'onda o per lo meno per ciascuna banda di assorbimento caratteristica della sostanza sensibile, ad esempio con diverse reazioni a catena (12). Infatti non sembra agevole spiegare altrimenti come le radiazioni di frequenze notevolmente diverse interferiscano in certo qual modo fra loro pure producendo le stesse reazioni.

Esaminiamo i fatti che dovrebbero essere posti in accordo con quelli da noi ora osservati. Come ha dimostrato uno di noi (13) i coefficienti di temperatura delle reazioni fotochimiche variano nella medesima reazione col variare della lunghezza d'onda, e nei casi finora noti tale variazione è nel senso dell'aumento col crescere di questa.

Seguendo le moderne vedute di Marcelin, Rice ed altri la diversità dei coeffieienti di temperatura per frequenze diverse, dovrebbe significare che l'incremento critico dell'energia necessaria per attivare la molecola, sarebbe diverso a seconda della lunghezza d'onda (14).

L'ipotesi che ciascuna luce agisca con meccanismo caratteristico dovrebbe poi accordarsi con le vedute esposte da vari autori per conciliare il modello teoretico di Einstein con le reazioni fotochimiche

(12) *Tolman*, J. Am. Chem. Soc. **45**.2285, (1923). (13) *Baly* e *Barker*, J. Chem. Soc. **119**, 653 (1921). (14) Leggendo il bel libro di *Sommerfeld* (La constitution de l'atome et les raies spectrales, 1923) si rileva che deve ammettersi un tempo d'accumulazione dell'energia $h\nu$ nell'atomo che assorbe (pag. 54). In quanto al fenomeno inverso dell'emissione non si hanno finora risultati definitivi e concludenti sulla durata d'illuminazione di cui è suscettibile un singolo fenomeno elementare, che consiste nel passaggio di un atomo da una fase all'altra coll'emissione dell'energia $h\nu$ sotto forma di luce (pag. 325). Resta dunque ancora da cercare la ripartizione del fenomeno elementare nello spazio (intendi superficie d'onda) e nel tempo, ciò che determina l'intensità dei raggi spettrali. Questo è un problema d'ordine statistico che presenta notevoli difficoltà (pag. 306, 314, 325).

reali. Come è noto la legge degli equivalenti fotochimici di Einstein, secondo la quale per ogni trasformazione fotochimica elementare è necessario l'assorbimento di almeno un quantum di energia luminosa, presuppone l'azione di una determinata luce monocromatica. Poichè ad ogni frequenza corrisponde un quantum caratteristico è evidente che la verifica della legge di Einstein non si potrebbe tentare facendo agire diverse lunghezze d'onda: in realtà però le reazioni fotochimiche sono prodotte da bande luminose più o meno estese; ma anche facendo agire una luce monocromatica si è trovato specie nelle reazioni esotermiche, che un quantum può far trasformare più di una molecola. Si ricorrere in questo caso alle surricordate reazioni a catena. Inoltre se-secondo il Baly ([15]), le molecole potrebbero non solo attivarsi con la freqnenza impiegata, ma anche con tutte quelle che sarebbero irradiate dalle molecole già trasformate ed in in corso di disattivazione. Raggiunto così, in modo qualsiasi un contributo determinato di energia, la molecola sarebbe posta in condizioni atte alla trasformazione.

Altre vie di azione di frequenze non direttamente efficaci si avrebbero, secondo Winther ed anche secondo Weigert ([16]) nella possibilità della loro trasformazione in altre frequenze fotochimicamente efficaci, e ciò anche se la trasformazione debba essere supposta in senso contrario alla legge di Stokes.

Finalmente può sorgere l'idea che esista un nesso tra i fatti da noi osservati ed il meccanismo generale dell'assorbimento e dell'emissione della luce. Come è noto, anche il sistema più semplice, l'atomo d'idrogeno, può emettere (ed assorbire) un tale numero di frequenze diverse che i fisici sono condotti ad ammettere che la presenza contemporanea di tutte le righe sia dovuta al fatto che, con l'enorme numero di atomi sempre presenti nelle nostre condizioni di esperienza, esistano in ogni istante, in proporzioni statisticamente determinate, tante categorie di atomi in tante fasi diverse quante sono le righe emesse. Ciò rientra nel modello del Bohr ed in ultima analisi la sola questione è quella di sapere se sia più o meno grande la velocità di passaggio di uno stesso atomo da una fase all'altra ([17]).

Naturalmente l'assorbimento della luce ha il medesimo meccanismo ed allora si arriverebbe alla conclusione che l'assorbimento di due frequenze diverse non può essere il medesimo se queste vengono impiegate contemporaneamente o separatamente ed analogamente per ciò che riguarda il rendimento delle azioni fotochimiche.

([15]) Z. ph. Chemie **106**, 407 (1923). ([16]) Z. Elektrochemie, 481, 487 (1921). ([17]) L. c. e Naturwissenschaften **9**, 583, 588 (1921).

A questo proposito noteremo che Wegscheider [18] in una pubblicazione molto recente, di cui abbiamo potuto leggere soltanto un riassunto, è condotto attraverso considerazioni teoriche a ritenere che, come ogni frequenza deve venire assorbita da una parte determinata della molecola, la sua azione fotochimica dovrà procedere con rendimento diverso e non addittivo.

Le nostre esperienze denoterebbero appunto che tale differenza esiste. E' interessante ricordare a tale proposito che Weigert [19] parlando della percezione visiva dei vari colori rilevava non esistere nessun processo fotochimico che differenziasse qualitativamente i vari quanta inerenti alle diverse frequenze, mentre l'occhio ha precisamente la facoltà di distinguere un còlore dall'altro. Fino a poco tempo fa l'unica differenza specifica nell'azione delle varie lunghezze d'onda era quella notata da Becquerel facendo agire uno spettro luminoso sul cloruro di argento: come è noto, in questo caso vengono riprodotte abbastanza fedelmente le varie colorazioni delle luci semplici.

Recentemente nelle carte fotografiche e nelle pellicole di collodio colorate con cianina il Weigert [20] ha osservato che la luce polarizzata in un piano agisce in modo caratteristico: mentre non varia la quantità di sostanza trasformata, la superficie su cui ha agito la luce ha proprietà anisotrope e così presenta variazioni del tono del colore se viene osservata attraverso un nicol, tal quale come se si trattasse di un cristallo birifrangente colorato. Al fenomeno del dicroismo si aggiunge il fatto che dopo l'azione di una luce monocromatica, l'assorbimento di quella stessa luce è diventato minore rispetto a quello di tutte le altre.

Anche qui dunque si presenta, come nell'occhio, un'azione che differenzia le varie frequenze, ma in luogo di un'azione fotochimica tratterebbesi di un effetto dovuto ad un caratteristico aggruppamento di particelle ultramicroscopiche. Analogamente la porpora visiva che esiste nell'occhio modificherebbe il proprio colore in modo diverso a seconda delle luci colorate che vi agiscono.

Vogliamo qui rivolgere i nostri ringraziamenti alle Dott. Signorine Benatti, Marzagalli e Medioli che ci hanno coadiuvato diligentemente nell'esecuzione delle esperienze.

Parma. — Istituto di Chimica Generale della R. Università, Settembre 1923.

[1] Z. ph. Chemie **103**, 273 (1922; Bull. Soc. Chim. **34**, 1005 (1923).

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1924 - Tip. Editrice "Italia", - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

TABELLE CRITICHE INTERNAZIONALI DI DATI NUMERICI DI FISICA CHIMICA E TECNOLOGIA

COMPILATE SOTTO GLI AUSPICI DEL CONSIGLIO INTERNAZIONALE DI RICERCHE

La Redazione delle International Critical Tables accoglierà volentieri l'invio di qualunque dato numerico che non sia stato pubblicato anteriormente al 1° gennaio 1924, e che caratterizzi il comportamento di un materiale, una sostanza, un sistema qualunque, purchè ben definito.

Questi dati possone: *a)* costituire l'unica informazione del genere che si possiede: *b)* rappresentare una estensione o un perfezionamento dei dati esistenti.

In tutti e due i casi dovrà darsi: *a)* una definizione esatta del materiale, della sostanza o del sistema a cui i dati si riferiscono; *b)* la precisione dei valori, a giudizio dello sperimentatore; *c)* il nome dello studioso o degli studiosi che hanno eseguito le misure; *d)* il laboratorio in cui le ricerche sono state eseguite; *e)* una breve esposizione del metodo sperimentale seguito; *f)* la indicazione esatta delle unità in cui i dati sono espressi; *g)* qualunque altra informazione necessaria per la caratterizzazione completa dei dati.

Questi dettagli per i dati della categoria *b)* sono necessari per permettere all'esperto che deve esaminarli di valutare i nuovi dati paragonandoli ai precedenti.

I dati della categoria *a)* che pervengano avanti il 1° gennaio 1925 e quelli della categoria *b)* che pervengano avanti il 1° luglio 1924, saranno inclusi nelle « International Critical Tables » e la fonte dei dati così raccolti sarà indicata come « Comunicazione privata di, ecc. ».

Le eventuali comunicazioni in proposito devono essere inviate al:

PROF. NICOLA PARRAVANO

ROMA - Istituto Chimico della R. Università — Via Panisperna 89-b.

ANNO LIV. MARZO 1924 Fasc. III.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20,00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazoni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Avogadro L. — Ricerche sulle diossime. - XIX. (30-I-924).

Bonino G. B. — Studi di spettrochimica nell'ultrarosso. - IV. Sulla forma delle bande di assorbimento dei liquidi nello spettro ultrarosso di vibrazione. (24-I-924).

Bonino G. B. — V. Ricerche statistiche sulla forma delle bande di assorbimento dei liquidi. (24-I-924).

Bonino G. B. — VI. Sul confronto di alcuni precedenti risultati teorici con le curve sperimentali di Coblentz e su notevoli coincidenze numeriche con la composizione chimica delle molecole. (24-I-924).

Carozzi E. — Relazione di isomorfismo fra alcuni composti cubici di Pt, Pb, Sn, Se. (27-II-924).

Charrier G. — Ortochinoni derivati dai N-aril-α-β-naftotriazoli. (28-II-924).

Giua Michele e De Franciscis Vittorio. — Azione del cloruro di ossalile sui naftoli. (21-I-924).

Parisi E. — Sui prodotti di decomposizione del perossido della benzoldossima. (20-I-924).

Ruggeri G. e Rigoli G. — Ricerche sulle diossime. - (XX). (30-I-924).

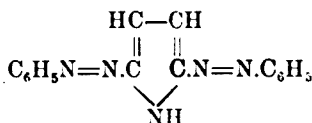
PIERONI A. — Azossiammidi e pirroli.

La chimica del pirrolo presenta ogni giorno un interesse ed una importanza maggiore, sia perchè l'anello pirrolico è preformato nella clorofilla e nella emoglobina, sia perchè i suoi derivati col progredire degli studii, si scoprono sempre più diffusi e numerosi negli organismi, specie dopo le sorprendenti analogie fra neri di pirrolo e melanine, messe in evidenza da A. Angeli.

Però la mancanza di una reazione semplice e sicura atta al facile riconoscimento del pirrolo e derivati, complicò in modo straordinario il loro studio e rese sempre difficile e talvolta impossibile l'isolarli e il caratterizzarli fra i prodotti di demolizione di sostanze complesse che pure dovevano originarli; così poco si sa di essi ed il loro significato biologico ci sfugge completamente.

In una precedente nota ([1]) allo scopo appunto di facilitarne il riconoscimento, pubblicai alcune ricerche che qui credo opportuno di completare ed estendere.

O. Fischer e Hepp ([2]) trovarono che il cloruro di fenildiazonio reagisce con il pirrolo, in modo che il residuo azoico, va a legarsi al nucleo pirrolico preferibilmente in α; soltanto se questa posizione non è libera si lega in β; così essi prepararono

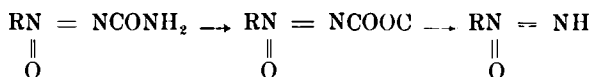
$$
\begin{array}{c}
\mathrm{HC{-}CH} \\
\| \quad \| \\
C_6H_5N{=}N.C \quad C.N{=}N.C_6H_5 \\
\diagdown \diagup \\
\mathrm{NH}
\end{array}
$$

ed il benzolazo α α' dimetilpirrolo. Più tardi Plancher e Soncini ([3]) ottennero altri composti azoici derivati dal fenil e dall'α e β' dimetilpirrolo e trovarono che soltanto gli α azoderivati reagiscono con l'isocianato di fenile, per cui ammisero che questi di fronte al detto reattivo si possono tautomerizzare e dare derivati idrazonici. Anche l'α metilindolo, reagisce come dimostrò Ph. Wagner, con il cloruro di fenildiazonio per dare l'azoderivato corrispondente.

([1]) Rend. accad. Lincei (5) **30**, 267 (1921). ([2]) Ber. **19**, 225. ([3]) Questa Gazzetta **32**, II, 447.

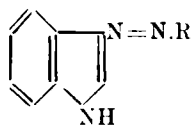
Data la stretta analogia che esiste fra i sali di diazobenzolo e le azossiammidi ed i vantaggi che queste presentano sui primi per il loro modo di reagire regolare e pronto, era prevedibile che le azossiammidi fossero in grado di entrare in reazione non solo con il pirrolo, ma anche con altri suoi derivati, coi quali i precitati sali non reagiscono o danno composti non isolabili.

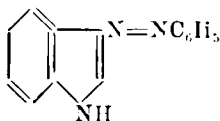
I fatti hanno confermato pienamente questa previsione, cosicchè mi fu possibile ottenere azoderivati dal pirrolo, dall'acido pirrol-carbonico e pirrilgliossilico, dall'α acetil e benzoilpirrolo, dai dimetil-pirroli, dall'indolo, che, come risulta dalle ricerche di Plancher e Soncini, non reagisce coi sali di diazonio, dal metil-indolo ed infine dagli acidi α e β indol-carbonici.

Fra le aziossiammidi che meglio si prestano per il buon andamento della reazione vi sono la p.bromo e la p.cloro fenilazossicarbonammide (4); esse allo stesso modo delle altre in ambiente alcalino reagiscono secondo lo schema seguente:

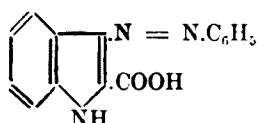
$$\underset{\substack{\| \\ O}}{RN} = NCONH_2 \longrightarrow \underset{\substack{\| \\ O}}{RN} = NCOOC \longrightarrow \underset{\substack{\| \\ O}}{RN} = NH$$

ed in presenza di pirroli si copulano per dare i relativi azoderivati.

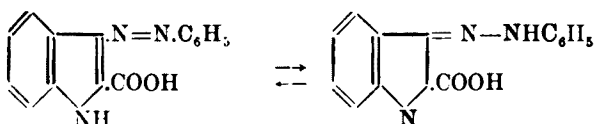
Analogo è il comportamento delle fenilazossicarbonammidi con l'indolo il quale può considerarsi un pirrolo α e β sostituito e dà con tutta facilità composti del tipo:

[indolo con N=N.R in β, NH]

Che l'azogruppo vada a legarsi in β come è rappresentato dalla formula scritta, lo si deduce dalle reazioni che avvengono fra gli acidi α e β indolcarbonici e azossiammidi. Infatti se si tratta l'acido β indolcarbonico nelle opportune condizioni con fenilazossicarbonammide, quello perde anidride carbonica, quindi si ottiene:

[indolo con $N{=}NC_6H_5$ in β, NH]

(4) Questa Gazzetta **52**, 32, (1922).

mentre, operando nelle stesse condizioni, l'acido α indolcarbonico dà:

$$\text{(indolo)}\begin{matrix}.N = N.C_6H_5 \\ .COOH \\ NH\end{matrix}$$

Sostanza che si scioglie negli alcali diluiti con colorazione gialla e dalla soluzione si separa per azione degli acidi minerali in forma di aghetti brillanti di colore intensamente rosso e rossa è pure la sua soluzione acetica; questa maniera di comportarsi di fronte agli acidi ed alle basi indica che molto probabilmeate sono possibili le trasposizioni seguenti:

$$\begin{matrix}.N=N.C_6H_5 \\ .COOH \\ NH\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}= N-NHC_6H_5 \\ .COOH \\ N\end{matrix}$$

PARTE SPERIMENTALE.

L'α-α' bis-p.bromobenzolazopirrolo: Si ottiene mettendo a reagire, mentre si raffredda con acqua, pirrolo e p.bromofenilazossicarbonammide nelle proporzioni di una molecola a due, in pochissimo alcool; indi si aggiunge un leggero eccesso di potassa; la soluzione si colora immediatamente in rosso violetto intenso, mentre ha luogo un leggero sviluppo gassoso. Dopo qualche tempo si depositano dei cristalli costituiti per la massima parte da carbonato di potassio, diluendo con acqua si separa un bel prodotto cristallino di color rosso intenso a riflessi rameici, poco solubile in alcool, in ligroina, solubile in etere, solubilissimo in benzolo.

Fonde a 208°.

Sost. gr. 0,1540; CO_2 0,2520 H_2O 0,0413.

» » 0,1891; N cc. 26,6 a 22° e 757 mm.

trov. %: C 46,62; H 2,56; N 16,16.

per $C_{16}H_{11}N_5Br_2$ calc. : 46,35 2,97 16,23.

Compiendo la reazione nello stesso modo come più sopra è descritto, con l'avvertenza di adoperare un eccesso di ammide, si ottiene l'α α' bis p.bromobenzolazopirrolo anche dall'acido pirrolcarbonico e dall'acetilpirrolo; quest'ultimo se l'ammide è in difetto, dà il p.bromo-

benzolazo-acetilpirrolo, prodotto di color giallo cristallizzato in lamine fondenti a 168°.

All'analisi diede i risultati seguenti :

Sost. gr. 0,0424 N cc 5,3 a 21° e 761 mm.

trov. %: N 14,58.

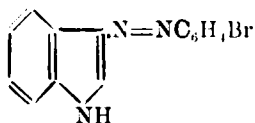
per $C_{12}H_{10}N_3OBr$ calc. : 14,38.

L'α α' dimetil β fenilazopirrolo. Si ottiene aggiungendo al dimetilpirrolo in soluzione alcoolica la quantità calcolata di fenilazossicarbonammide e quindi alcune goccie di potassa metilica; si manifesta subito un'intensa colorazione rosso gialla; dopo alcune ore si fa evaporare spontaneamente il sòlvente in vetro d'orologio; il residuo si lava con acqua sino a reazione neutra, si fa asciugare all'aria e si estrae con etere di petrolio dal quale si separa una polvere cristallina giallo arancio che si purifica cristallizzandola più volte dallo stesso solvente; infine il prodotto fonde a 134° ed alla stessa temperatura fuse la miscela di esso con un campione di α α' dimetil β fenilazopirrolo preparato per altra via e fondente pure a 134°.

Con la p.bromofenilazocarbonammide ottenni l'analogo composto bromurato a p. di f. 152°.

β p,bromobenzolazoindolo

$N{=}NC_6H_4Br$

NH

Gr. 0,27 di indolo vengono sciolti in poco alcool e addizionati di gr. 0,57 di p.bromofenilazossicarbonammide e di alcune goccie di potassa metilica; si manifesta subito una colorazione gialla. Dopo alcune ore diluendo con acqua si separa un precipitato giallo cristallino che purificato dall'alcool diluito, si presenta in belle squame di color giallo oro che fondono a 170°.

Sost. gr. 0,1159 CO_2 gr. 0,2377 H_2O gr. 0,0365.

» » 0,0556 N cc. 6,6 a 20° e 762 mm.

trov. %: C 55,98 ; H 3,33 ; N 14.00.

per $C_{14}H_{10}N_3Br$ calc. : 56,00 3,49 13.86.

L'indolo con l'ammide non sostituita ed operando nell'identico modo dà il β fenilazoindolo, prodotto giallo cristallino che fonde a 135°.

Sost. gr. 0,0358 N cc. 5,9 a 22° e 775 mm.

trov. %: N 18,94.

per $C_{14}H_{11}N_3$ calcol. : 19,00.

Acidi indolcarbonici e benzolazossiammidi.

Al sale sodico dell'acido α indolcarbonico, sciolto in pochissima acqua si aggiunge la quantità calcolata di benzolazossicarbonammide in alcool metilico e poche goccie di potassa metilica; la miscela viene raffreddata a 0°. Dopo alcune ore si diluisce con acqua e si acidifica con acido solforico diluito, si separa un precipitato rosso il quale può essere purificato ridisciogliendolo in alcali diluiti e riprecipitandolo con acidi; seccato fonde a 195°; cristallizzato più volte dal benzolo fonde a 216° con forte sviluppo gassoso.

All'analisi diede i risultati seguenti:

Sost. gr. 0,0374 N cc 4,9 a 10° e 753 mm.

trov. %: N 15,54.

per $C_{15}H_{11}O_2N_3$ calc. : 15,85.

Operando nelle stesse condizioni con l'acido β indolcarbonico si ottiene il prodotto giallo cristallino fondende a 135° già ottenuto fra indolo e ammide; se si impiega la p.bromofenilazossicarbonammide si ottiene il derivato bromurato corrispondente, cioè il p.bromofenilazoindolo che fonde a 170°.

α-metil-β-p.clorofenilazoindolo.

Si sciolgono in poco alcool gr. 0,248 di α metilindolo e gr. 0,07 di potassa caustica; a parte gr. 0,20 di p.clorofenilazossicarbonammide vengono sciolti pure in alcool; le due soluzioni si raffreddano con ghiaccio e si mescolano. Da principio appare una colorazione gialla la quale, dopo due ore, circa alla fine della reazione, passa al rosso bruno. Si versa il liquido alcoolico in acqua, si acidifica leggermente con acido acetico; dall'emulsione gialliccia ottenuta, col tempo vanno depositandosi degli aghi gialli che cristallizzati dalla ligroina più volte, fondono a 168°.

Sost. gr. 0.1428 N cc. 18,6 a 9° e 758 mm.

trov. %: N 15.62.

per $C_{15}H_{12}N_3Cl$ calc. : 15.61.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Organica del R. Istituto di Studi Superiori. Ottobre 1923.

PIERONI A. e GIANNINI G. — Sopra gli azossieteri.

In relazione agli studi di A. Angeli sulla costituzione degli azossicomposti ([1]) e a quelli di A. Pieroni sulle azossiammidi ([2]) nei loro rapporti coi diazocomposti, abbiamo creduto opportuno estendere le nostre ricerche ad un'altra serie di composti da noi preparati per la prima volta: gli azossieteri, della forma:

$$R.(N_2O).COOC_2H_5$$

in cui R indica un residuo aromatico, e ciò allo scopo di portare un contributo alla questione della costituzione dei diazotati normali servendoci di certe reazioni caratteristiche fornite da tali azossieteri.

Ad Oscar Widman ([3]) si deve la preparazione degli idrazoeteri:

$$R.NH.NH.COOC_2H_5$$

e degli azo- corrispondenti:

$$R.N.N.COOC_2H_5$$

che ottenne per ossidazione dei primi.

Per la preparazione degli azossieteri siamo partiti appunto dagli idrazocomposti, modificando però il procedimento di Widman, in quanto riguarda la loro preparazione, secondo le indicazioni di Busch ([4]) il quale faceva avvenire la reazione fra fenilidrazina e etere etilclorocarbonico in soluzione di piridina anzichè in etere o benzolo.

I rendimenti da noi ottenuti risultarono pressochè quantitativi ed i prodotti di reazione quasi puri. Abbiamo così preparato l'idrazoetere non sostituito di Widman:

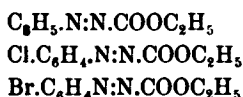
$$C_6H_5.NH.NH.COOC_2H_5$$

e gli altri due:

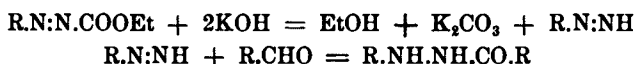
$$1)\ Cl.C_6H_4.NH.NH.COOC_2H_5\ 4)$$
$$1)\ Br.C_6H_4.NH.NH.COOC_2H_5\ 4)$$

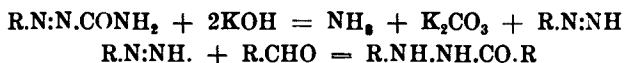
([1]) Questa Gazzetta **51**, I, 35 (1921). ([2]) Questa Gazzetta **52**, II, 32 (1922). ([3]) Ber. **28**, 1925. ([4]) Ber. **33**, 458.

Per l'ossidazione dei derivati idrazinici ad azocomposti corrispondenti:

$$C_6H_5.N{:}N.COOC_2H_5$$
$$Cl.C_6H_4.N{:}N.COOC_2H_5$$
$$Br.C_6H_4N{:}N.COOC_2H_5$$

ci siamo valsi del metodo Widman: permanganato potassico in soluzione acetica. Tali sostanze si presentano come liqnidi intensamente colorati in rosso, la cui densità, molto forte, aumenta col crescere del peso atomico dell'alogeno sostituente; la difficoltà di ottenere solido almeno il prodotto bromo-sostituito dipende forse dal fatto che tali sostanze non possono essere liberate completamente da un po' di idrazocomposto che esse tengono disciolto.

Questi azoeteri in presenza di alcali reagiscono con le aldeidi secondo le equazioni:

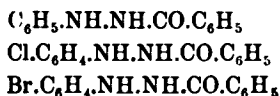
$$R.N{:}N.COOEt + 2KOH = EtOH + K_2CO_3 + R.N{:}NH$$
$$R.N{:}NH + R.CHO = R.NH.NH.CO.R$$

così come le azocarbonammidi ([5]):

$$R.N{:}N.CONH_2 + 2KOH = NH_3 + K_2CO_3 + R.N{:}NH$$
$$R.N{:}NH. + R.CHO = R.NH.NH.CO.R$$

Ciò è di particolare importanza inquantochè rivela una decomposizione caratteristica di questi azoeteri, che conduce alla formazione del prodotto instabilissimo:

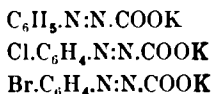
$$R.N{:}NH$$

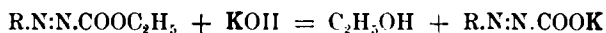
Questa decomposizione ha stretta analogia con una scissione, che vedremo più tardi, degli azossieteri e che conduce alla formazione dei diazotati normali.

Facendo agire gli azoeteri sulla benzaldeide abbiamo ottenuto:

$$C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_5$$
$$Cl.C_6H_4.NH.NH.CO.C_6H_5$$
$$Br.C_6H_4.NH.NH.CO.C_6H_5$$

Abbiamo ottenuto inoltre dagli azoeteri i sali alcalini degli acidi corrispondenti:

([5]) *A. Angeli*, Rend. accad. Lincei **26**, I, 95 (1917).

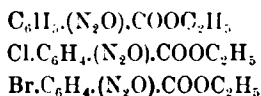
$$C_6H_5.N:N.COOK$$
$$Cl.C_6H_4.N:N.COOK$$
$$Br.C_6H_4.N:N.COOK$$

Mentre Widman (loc. cit.) e Thiele ([6]) per preparare questi sali dovettero ricorrere a trattamenti più o meno complicati delle azocarbonammidi, noi li abbiamo ottenuti con tutta facilità dagli azoeteri; basta infatti trattare una soluzione di questi ultimi in alcool etilico con potassa alcoolica perchè si separi immediatamente il sale in forma di splendide fogliette giallo-dorate di un forte potere rifrangente, che, raccolte alla pompa possono essere lavate con alcool etilico freddo:

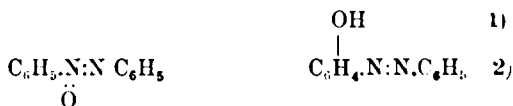
$$R.N:N.COOC_2H_5 + KOH = C_2H_5OH + R.N:N.COOK$$

I caratteri fisici di questi sali sono molto vicini; inoltre, per la loro natura di azosali, deflagrano alla fiamma; sono solubili in acqua, in alcool metilico e discretamente nello etilico. Non si conservano a lungo.

Si tentò di preparare anche i corrispondenti sali di argento e di piombo per doppio scambio coi sali alcalini, ma essi, non appena formati, si decompongono con energico sviluppo di azoto.

L'ossidazione degli azoeteri ad azossi- fu eseguita secondo il metodo indicato da A. Angeli ([7]) per la preparazione della fenilazossicarbonammide, con acido peracetico e prolungando l'operazione per qualche mese.

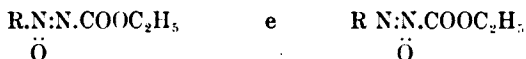
I nostri azossieteri:

$$C_6H_5.(N_2O).COOC_2H_5$$
$$Cl.C_6H_4.(N_2O).COOC_2H_5$$
$$Br.C_6H_4.(N_2O).COOC_2H_5$$

sono liquidi oleosi, densi, di un colore giallo-chiaro che alla luce passa al rosso bruno, poichè subiscono probabilmente una trasposizione analoga a quella che per azione della luce si compie nel caso dell'azossibenzolo:

$$\underset{\ddot{O}}{C_6H_5.N:N\,C_6H_5} \qquad \overset{OH}{\underset{|}{}}\!\!C_6H_4.N:N.C_6H_5 \quad \begin{matrix}1)\\2)\end{matrix}$$

([6]) Ber. **28**, 2599 (1895). ([7]) Rend. accad. Lincei, **26**, II, 207 (1917).

In essi il gruppo etilico è facilmente rivelabile con la formazione di jodoformio per trattamento con jodio e carbonato sodico in soluzione metilica.

Precedenti considerazioni sulla struttura degli azossicomposti, escludendo la possibilità di un atomo di ossigeno legato in ponte fra i due atomi di azoto, lasciano prevedere per i nostri azossieteri i due isomeri:

$$\underset{\ddot{O}}{R.N}:N.COOC_2H_5 \qquad e \qquad R\,N:\underset{\ddot{O}}{N}.COOC_2H_5$$

Però, come fu dimostrato da A. Angeli [8] mentre nel secondo dei due isomeri è possibile l'introduzione di alogeni e di nitrogruppi nel nucleo aromatico, per il primo ciò non avviene: ora, i nostri azossieteri sono indifferenti all'azione degli alogeni, ciò che conduce direttamente ad assegnare loro ia formola:

$$\underset{\ddot{O}}{R.N}:N.COOC_2H_5$$

L'altro isomero non compare effettuando l'ossidazione nel modo indicato. Ciò avviene anche per la fenilazocarbonammide; la ragione di questo è, probabilmente, da ricercarsi nell'influenza del gruppo negativo CO= attaccato all'atomo di azoto.

Gli azossieteri per trattamento con alcali subiscono una scissione analoga a quella descritta per gli azoderivati e che conduce in presenza di benzaldeide alla formazione dei benzoil-idrazoderivati attraverso il composto:

$$R.N:NH$$

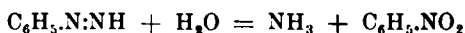
qui invece si giunge ad un composto che, essendo capace di reagire con β-naftolo per dare l'azo-β-naftolo corrispondente, non può essere che un diazotato normale al quale, per l'analogia di formazione suddetta, va attribuita la forma:

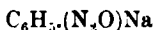
$$\underset{\ddot{O}}{R.N}:NH$$

Ciò costituisce una conferma di quanto A. Angeli (l. c.) dimostrò a proposito della costituzione dei diazotati normali.

(8) Questa Gazzetta **46**, II, 67 (1916).

Era a prevedersi che il diazotato normale formantesi per azione degli alcali sugli azossieteri, qualora non venisse fissato con β-naftolo, reagisse, data la sua instabilità, secondo la equazione:

$$C_6H_5.N:NH + H_2O = NH_3 + C_6H_5.NO_2$$

originando così ammoniaca e nitrobenzolo; questa previsione è stata pienamente confermata e le sostanze suddette identificate. Tale reazione è da considerarsi come l'inversa di quella per mezzo della quale Bamberger [9] con nitrobenzolo e sodio-ammide giunse al sodioderivato del diazotato normale:

$$C_6H_5.(N_2O)Na$$

ed è giustificabile solo ammettendo per i diazotati normali la forma già citata:

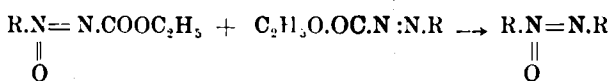
$$\underset{\ddot{O}}{R.N:NH}$$

Hantzsch, in una sua recente pubblicazione sui diazocomposti [10] mentre considera tale forma come « uno strano aggruppamento di corpi imminici », capace dunque di fornire ammoniaca, asserisce invece che questo non avviene, ed è perciò condotto ad escluderla senz'altro.

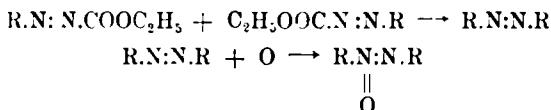
La formazione degli azossieteri è accompagnata da quella degli azossibenzoli corrispondenti quando la reazione venga condotta alla temperatura di circa 50-60°:

$$\underset{\ddot{O}}{R.N:N.R}$$

essi hanno origine con ogni probabilità da una reazione del tipo:

$$\underset{\substack{\| \\ O}}{R.N}{=}N.COOC_2H_5 + C_2H_5O.OC.N:N.R \longrightarrow R.N{=}\underset{\substack{\| \\ O}}{N}.R$$

a meno che non si voglia ammettere che sia preceduta da quella del corrispondente azocomposto:

$$R.N:N.COOC_2H_5 + C_2H_5OOC.N:N.R \longrightarrow R.N:N.R$$

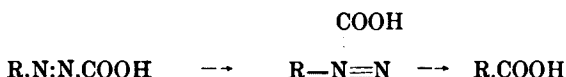
$$R.N:N.R + O \longrightarrow R.N:\underset{\substack{\| \\ O}}{N}.R$$

(9) Ber. **37**, 629. (10) Die diazo-verbindungen, Editore Springer, 34 (1921).

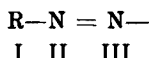
Durante la reazione si nota infatti un lievissimo sviluppo gassoso.

Anche gli acidi cloro e bromo benzoici, operando a caldo, accompagnano la formazione degli azossieteri; due sono le ipotesi che possono essere fatte sulla loro origine e sono espresse dalle reazioni:

$$1)\quad R.N{:}N.COO.Et \rightarrow R.COOH$$
$$2)\quad R.NO{:}N.COO.Et \rightarrow R.COOH\,;$$

tanto l'una che l'altra condurrebbero però di fronte a un caso nuovo di decomposizione di tali composti. Per la 1) una interpretazione semplice può essere data ammettendo la formazione di diazonio come termine intermedio:

$$R.N{:}N.COOH \rightarrow \underset{}{R{-}\overset{COOH}{N}{\equiv}N} \rightarrow R.COOH$$

il carbossile scivolerebbe per così dire sulle posizioni III, II, I.

$$\underset{I}{R}{-}\underset{II}{N} = \underset{III}{N}{-}$$

Non mancano fra le decomposizioni degli idrazocomposti a mezzo di ossidanti (attraverso gli azo-) e dei sali di diazonio (Sandmayer), degli esempii che conforterebbero questa ipotesi.

Per la reazione 2) che è la più probabile le cose potrebbero procedere nella maniera seguente:

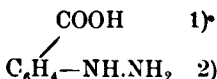
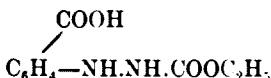
$$R.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{:}N.COOC_2H_5 = R.COOH + N_2 + CH_3CHO$$

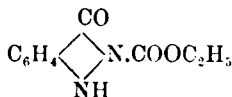
Ci riserviamo ad ogni modo di approfondire lo studio di questa interessante decomposizione dei nostri composti.

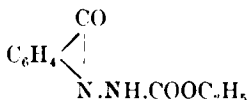
Con un procedimento analogo a quello eseguito per la preparazione degli idrazoeteri tentammo di ottenere dall'acido:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup COOH & 1)\\ -NH.NH_2 & 2)\end{matrix}$$

l'idrazoetere:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup COOH\\ -NH.NH.COOC_2H_5\end{matrix}$$

però il composto che ne risultò contiene una molecola di acqua in meno; noi gli abbiamo assegnato la formola di struttura:

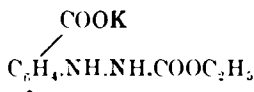
$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}\rangle N.COOC_2H_5$$

preferendola per ragioni facili a comprendersi all'altra:

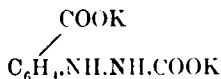
$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ N.NH.COOC_2H_5\end{matrix}$$

e che ci sembra pienamente confortata dalle seguenti considerazioni:

1. Stabilito dai risultati analitici che il composto ottenuto contiene una molecola di acqua in meno del previsto, come ipotesi più logica siamo condotti ad ammettere che nella sua formazione avvenga una salificazione interna con eliminazione di acqua.

2. Ogni tentativo di preparare col solito metodo gli analoghi composti contenenti il carbossile in meta o in para è rimasto infruttuoso; ciò è verosimilmente dovuto al fatto che il sostituente negativo —COOH nel nucleo impedisce al carbossietile di attaccarsi all'atomo di azoto β, a meno che, e questo può avvenire facilmente quando il carbossile del nucleo sia in orto, non avvenga la salificazione interna da noi supposta.

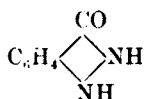
3. L'ossidazione di tale composto con permanganato potassico in soluzione acetica (metodo di Widman per l'ossidazione degli idrazo-gruppi ed azo-) non riesce; l'ossidazione avviene invece in soluzione alcalina, ma il prodotto di reazione si decompone prontamente. Ciò è facilmente spiegabile se si suppone che in ambiente alcalino il composto perda la forma anidridica originando probabilmente il sale:

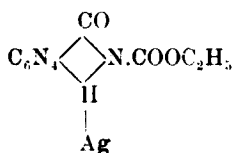
$$C_6H_4\begin{matrix}/COOK\\ .NH.NH.COOC_2H_5\end{matrix}$$

o più probabilmente l'altro:

$$C_6H_4\begin{matrix}/COOK\\ .NH.NH.COOK\end{matrix}$$

del quale l'azocomposto corrispondente ottenibile per ossidazione si decomponga non appena formato. Resta in ogni modo stabilito che l'i-

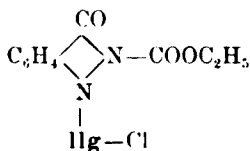
drazo-gruppo, suscettibile di essere ossidato, non è presente in ambiente acido.

4. Lo stesso prodotto può essere ottenuto in modo perfettamente identico partendo da:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CO\\ \diamond\\ NH\end{array}\right\rangle NH$$

5. Con nitrato d'argento dà un precipitato colloidale gelatinoso mentre trattando con lo stesso reattivo una soluzione del composto in alcali, neutralizzata con acido solforico diluito, si ha una immediata riduzione ad argento metallico. Questo costituisce una prova che l'idrazo-gruppo capace di esercitare l'azione riduttrice, è presente solo in soluzione alcalina; il sale gelatinoso ottenuto per trattamento con nitrato d'argento di una soluzione idroalcolica del nostro composto ha probabilmente la forma:

$$C_6N_4\left\langle\begin{array}{c}CO\\ \diamond\\ H\\ |\\ Ag\end{array}\right\rangle N.COOC_2H_5$$

Si è ottenuto anche un sale mercuroso, che precipita anch'esso in forma gelatinosa ma è facilmente separabile dalla pseudo soluzione a mezzo di un elettrolita. Con ogni probabilità la sua costituzione molecolare è simile alla precedente del sale di argento.

Con cloruro mercurico si ottiene invece un precipitato bianco polverulento, contenente ancora cloro, del quale fu possibile una analisi che concorda assai bene con la formola assegnatagli:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CO\\ \diamond\\ N\\ |\\ Hg-Cl\end{array}\right\rangle N-COOC_2H_5$$

la quale giustifica in certo modo anche le altre dei sali di argento e mercurio monovalente.

PARTE SPERIMENTALE.

Etere etilico dell'acido feoilidrazincarbonico.

$C_6H_5.NH.NH.COO.C_2H_5$

Questo, come gli altri cloro e bromo sostituiti, sono stati preparati seguendo le modificazioni apportate da Busch (loc. cit.) al metodo di preparazione di Widman, cioè facendo avvenire la reazione fra fenilidrazina e etere etilclorocarbonico in presenza di piridina. I rendimenti in prodotti quasi puri, risultarono pressochè quantitativi.

Gr. 20 di fenilidrazina vennero sciolti in gr. 50 di piridina e nella soluzione, diluita con cc. 150 di acqua, raffreddando ed agitando, vi si lasciarono sgocciolare gr. 22,2 di etere etilclorocarbonico al 90 % in $Cl.CO.OC_2H_5$; si separò prontamente un olio rosso che si rapprese dopo qualche minuto di agitazione in una massa cristallina bianco-giallíccia. Si raccolse alla pompa, si lavò con acido acetico diluitissimo fino a che il filtrato non mostrava contenere più piridina, e si lasciò seccare all'aria.

Venne purificato sciogliendolo in pochissimo benzolo e precipitandolo con ligroina. Il prodotto cristallino così ottenuto è bianchissimo, ma leggermente sensibile all'azione dell'aria e della luce che lo colorano leggermente in rosa.

Punto di fusione: 85°.

Etere etilico dell'acido p-clorofenilidrazincarbonico.

$Cl.C_6H_4.NH.NH.COOC_2H_5$.

A gr. 12 di p-clorofenilidrazina sciolti in gr. 36 di piridina e cmc. 100 di acqua, si aggiungono goccia a goccia, raffreddando con acqua e agitando, gr. 10,15 di etere etilclorocarbonico al 90 %.

Si separa un olio rosso che, continuando l'agitazione, si rapprende dopo qualche minuto in una massa cristallina rosea. Si raccolse alla pompa, si lavò con acido cloridrico diluito e si lasciò disseccare all'aria. La purificazione fu eseguita sciogliendolo in pochissimo benzolo e precipitando con ligroina. La sostanza così ottenuta si presenta in belli aghetti che all'aria e alla luce si colorano leggermente in rosa-violetto. Un campione purissimo fu ottenuto dopo due cristallizzazioni dal benzolo e seccandolo in stufa a 80° per 40'; punto di fusione 92-93°.

Sostanza gr. 0,3152 N cmc. 35 a 11° e 750 mm.
trov. °/$_0$: N 13,07
per $C_9H_{11}O_2N_2Cl$ calc. : 13,06.

Etere etilico dell'acido p-bromofenilidrazincarbonico.

$Br.C_6H_4.NH.NH.COOC_2H_5$

A gr. 19 di p-bromofenilidrazina disciolti in 48 gr. di piridina e diluiti con cmc. 140 di acqua, agitando e raffreddando con acqua, vennero aggiunti goccia a goccia gr. 12,24 di etere etilclorocarbonico al 90 °/$_0$; si separò l'olio rosso che cristallizzava poco dopo. Fu raccolto alla pompa e lavato con acqua contenente acido cloridrico. Il prodotto seccato all'aria venne purificato sciogliendolo in benzolo e precipitando con ligroina; bellissimi aghi bianchi che all'aria e alla luce si colorano in rosa-violetto. Un campione puro, ottenuto cristallizzando nuovamente dal benzolo e seccato in stufa a 80° per 30', fondeva a 110-111°.

Sost. gr. 0,1666, N 15,4 a 11°,5 e 750,8 mm.
trov. °/$_0$: N 10,96.
per $C_9H_{11}O_2N_2Br$ calc. : 10,82.

Etere etilico dell'acido fenilazocarbonico.

$C_6H_5.N:N.COO.C_2H_5$

La preparazione di questo o degli analoghi prodotti cloro e bromo sostituiti venne eseguita per ossidazione degli idrazoeteri corrispondenti secondo il metodo di Widman.

Gr. 10 dell'etere etilico dell'acido fenilidrazincarbonico disciolti a freddo nella quantità sufficiente di acido acetico concentrato vennero trattati, raffreddando con acqua, con un leggero eccesso di soluzione concentrata di permanganato potassico (calcolato gr. 3) saggiando ogni tanto con carta da filtro per constatare la comparsa del colore violetto del permanganato che deve persistere a fine della reazione per qualche minuto. Si distrusse poi l'eccesso di permanganato con qualche goccia di acqua ossigenata e si estrasse con cloroformio l'olio rosso formatosi (compiendo l'estrazione con etere è necessario neutralizzare con carbonato sodico l'acido acetico disciolto dall'etere). La soluzione cloroformica seccata con cloruro di calcio venne lasciata liberamente evaporare, ottenendo così l'azoetere, liquido denso, intensamente colorato in rosso.

. Questo, come gli azoeteri cloro e bromo sostituiti più sotto descritti danno in soluzione metilica la reazione dell'iodoformio per trattamento con iodio e carbonato sodico (è necessario effettuare una prova in bianco sul solvente). Nella parte generale abbiam detto che gli azoeteri reagiscono con benzaldeide per dare i benzoilidrazoderivati corrispondenti; l'operazione fu condotta nel modo seguente: gr. 0.7 di azoetere vennero sciolti in poco alcool, aggiunti di due volte il peso equimolecolare di potassa caustica in soluzione metilica e di un equivalente molecolare di benzaldeide, indi tanto alcool e tanta acqua quanto bastò perchè a caldo il precipitato formatosi si ridisciogliesse completamente. La soluzione venne quindi tenuta in apparecchio a ricadere all'ebollizione per circa un'ora; poi si distillò l'alcool e al residuo si aggiunse acqua; l'olio giallo separatosi cristallizzava dopo qualche tempo in una massa giallognola che venne lavata con etere di petrolio e purificata dal benzolo.

Il suo punto di fusione (168°) corrispondeva a quello della benzoilfenilidrazina purissima ottenuta per altra via; il punto di fusione della miscela non subì abbassamento.

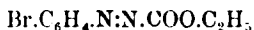
Etere etilico dell'acido p-clorofenilazocarbonico.

$$Cl.C_6H_4.N:N.COOC_2H_5$$

Gr. 10 di p-cloroidrazoetere furono trattati in modo perfettamente simile a quello sopra descritto per l'ossidazione dell'idrazoetere non sostituito. I caratteri dei composto ottenuto sono presso a poco gli stessi del precedente azoetere. Gr. 0,5 vennero trattati con potassa e benzaldeide nel modo già descritto, ottenendo la benzoil-p-clorofenilidrazina:

$$Cl.C_6H_4.NH:NH.CO.C_6H_5.$$

Etere etilico dell'acido p-bromofenilazocarbonico.

$$Br.C_6H_4.N:N.COO.C_2H_5$$

Gr. 7 di p-bromoidrazoetere, ossidati nel solito modo, dettero un olio intensamente colorato in rosso e densissimo che costituiva l'azoetere in parola.

Da gr. 0,3 di questo, posti a reagire con benzaldeide e potassa, si ottenne una sostanza cristallina che fu posta su piastra porrosa e lavata con etere: punto di fusione 148°; punto di fusione della benzoil-p-bromofenilidrazina purissima ottenuta per altra via 156°, punto di fusione misto 152°. Data la scarsa quantità di essa fu impossibile una ulteriore purificazione.

Sali

$C_6H_5.N:N.COOK$; $Cl.C_6H_4.N:N.COOK$; $Br.C_6H_4.N:N.COOK$.

Si ottengono nel modo più semplice sciogliendo gli azoeteri corrispondenti in poco alcool e trattando con potassa metilica: precipitano immediatamente in forma di pagliatte giallo-dorate. Possono essere purificati lavandoli rapidamente a freddo con alcool etilico. Un campione del sale cloro-sostituito, purificato per ripetuti lavaggi con alcool, seccato nel vuoto e portato a peso costante dette all'analisi i seguenti risultati:

Sost. gr. 0,2056 K_2SO_4 gr. 0,0807.
» gr. 0,3945 » gr. 0,1536.
trov. %: K 17,60-17,46.
per $C_7H_5O_2N_2K$ calc. : 17.56.

Etere etilico dell'acido feollazossicarbonico.

$C_6H_5.NO:N.COOC_2H_5$

L'ossidazione degli azoeteri ad azossi- fu eseguita con perhydrol Merck in soluzione acetica. Per l'azoetere non sostituito la reazione fu lasciata compiersi a temperatura ordinaria dopo avere aggiunto alla soluzione dell'azoetere in acido acetico glaciale circa il triplo del calcolato di perhydrol Merck al 30 % in peso, ed ebbe la durata di circa 6 mesi del periodo invernale.

Si notò dapprima un leggerissimo sviluppo di gas, e in seguito un imbrunimento sempre crescente alla soluzione. Quando parve che la reazione fosse compiuta fu aggiunta acqua, si separò un olio di colore oscuro che fu raccolto su filtro umido e lavato ripetutamente con acqua, indi, posto in una bevuta, venne estratto più volte con ligroina, a punto di ebollizione 30 50°, nella quale è poco solubile. La ligroina fu lasciata liberamente evaporare e il residuo posto nel vuoto, evitando in queste operazioni l'influenza della luce. L'olio giallo-paglierino così ottenuto costituiva azossietere quasi puro, e fu l'unico di questa serie di composti di cui sia stata possibile una analisi:

Sost. gr. 0,1306 N cmc. 15,8 a 18° e 752 mm.
trov. %: N 14,04.
per $C_9H_{10}O_3N_2$ calc. : 14,43.

Nel prodotto della reazione non fu riscontrata la presenza di alcuna sostanza solida; ciò è verosimilmente dovuto al fatto che la rea-

zione fu condotta alla temperatura ordinaria, mentre vedremo che nelle ossidazioni degli azoeteri cloro e bromo-sostituiti, eseguite a circa 50-60° si ebbe la formazione degli acidi benzoici e degli azossibenzoli corrispondenti.

Questo azossietere (come il cloro e bromo-sostituiti che descriviamo più avanti) in soluzione metilica dà con iodio e carbonato sodico, per debole riscaldamento, iodoformio, che può essere identificato diluendo con acqua ed estraendo con etere.

Reagisce inoltre con β-naftolo dando la sostanza colorante rossa il cui punto di fusione, da sola e in miscela, risultò dopo purificazione dall'alcool identico a quello del benzolazo β-naftolo purissimo ottenuto per altra via (134°). Con potassa caustica l'azossietere reagisce subito, specialmente a caldo, svolgendo ammoniaca, facilmente riconoscibile all'odore e alla cartina ai tornasole, e formando nitrobenzolo. Quest'ultimo fu identificato trattando il prodotto di reazione con corrente di vapore, acidificando il distillato con acido solforico diluito ed estraendo con etere; si ottenne così un olio giallo che aveva forte odore di nitrobenzolo, per conferma, dopo esserci accertati dell'assoluta assenza di anilina, si sottopose a riduzione con che si ottenne anilina.

Etere etilico dell'acido p-clorofenilazossicarbonico.

$$Cl.C_6H_4.NO:N.COO.C_2H_5$$

L'ossidazione del p-cloroazoetere venne eseguita in modo identico al precedente; però, per tutta la durata della reazione (2 mesi circa) la temperatura fu mantenuta durante le ore del giorno intorno ai 50-60°. Il colore rosso della soluzione primitiva andò gradatamente perdendo di intensità fino ad assumere in fine della reazione una colorazione giallo-chiara lievemente aranciata. Ad ossidazione compiuta la soluzione venne messa in grandi vetri di orologio onde lasciare evaporare liberamente il solvente. Si ottenne così un olio giallo, l'azossietere, insieme ad una sostanza solida, cristallina; la separazione offrì alcune difficoltà inquantochè, tentando di estrarre l'olio con solventi come cloroformio, anche la parte solida passava in soluzione. Allo scopo di liberare almeno la sostanza solida dall'olio, si lavò rapidamente e ripetutamente con ligroina a punto di ebollizione 30-50°. Di tale sostanza il primo carattere che ci apparve fu la sua quasi totale solubilità negli alcali; il residuo, data la sua scarsa quantità non fu potuto purificare, ma, per la stretta analogia di formazione che esso ha con una delle sostanze costituenti il prodotto solido ottenuto nell'ossidazione del p-bromoazoetere, non dubitiamo affatto che si tratti di p-p'-di-cloro-azossibenzolo.

Dalla soluzione in alcali si riottenne con acido solforico diluito la sostanza solida che, cristallizzata dall'alcool, nei confronti dei punti di fusione, sola ed in miscela, risultò essere acido p-clorobenzoico (punto di fusione 236°).

L'olio giallo separato con ligroina costituiva l'azossietere impuro per le suddette sostanze. Da questo, come prodotto di reazione con β-naftolo in presenza di alcali si ottenne la sostanza colorante rossa il cui punto di fusione, dopo purificazione dall'alcool, corrispondeva esattamente, anche per la miscela dei due, a quello del p-clorobenzolazo-β-naftolo ottenuto per altra via (162°,5). Per trattamento dell'azossietere con potassa a caldo si ha sviluppo di ammoniaca e senza dubbio formazione di p-cloronitrobenzolo. La purificazione dell'azossietere data la scarsa quantità di cui diponevamo, ci è stata impossibile.

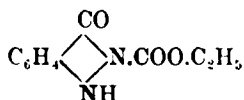
Etere etilico dell'acido p-bromofenilazossicarbonico.

$$Br.C_6H_4.NO:N.COO.C_2H_5$$

Il processo di ossidazione dell'azoetere e il metodo di separazione della sostanza solida dall'olio giallo (l'azossietere) formatosi, furono del tutto simili ai precedenti. Dalla sostanza solida, dopo trattamento con alcali, si ottenne un residuo cristallino che fu raccolto e purificato dall'alcool; il suo punto di fusione (172°) corrisponde a quello del p-p'-bi-bromoazossibenzolo, ottenuto per altra via, nè subisce variazioni in miscela con questo.

Possiamo dunque affermare che si tratta di p-p'-bibromoazossibenzolo. La parte della sostanza solida solubile in alcali, riottenuta neutralizzando la soluzione con acido solforico diluito e cristallizzata dall'alcool, risultò essere acido p-bromobenzoico; il suo punto di fusione 251° identico a quello della sostanza pura ottenuta per altra via, restò invariato in miscela con quest'ultima. L'azossietere bromo-sostituito mostra reazioni analoghe a quelle dei derivati sopra descritti; il p-bromofenilazo-β-naftolo da esso ottenuto (punto di fusione 172°) è stato perfettamente identificato in modo analogo ai precedenti. Con potassa la decomposizione procede nella maniera prevista conducendo alla formazione di ammoniaca e di p-bromonitrobenzolo.

Etere etilico dell'acido o-idrazinbenzoilcarbonico.

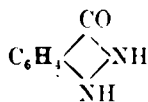
$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle N.COO.C_2H_5$$

A gr. 0,8 di acido o-idrazinbenzoico puro sciolti in gr. 5 di piridina e aggiunti di 8 cmc. di acqua venne aggiunta goccia a goccia, raffreddando con acqua ed agitando, la quantità equimolecolare di etere etilclorocarbonico; si separò un olio giallo che solidificava poco dopo. Raccolto alla pompa la sostanza cristallina e lavata con acqua contenente acido acetico fu purificata una prima volta dal benzolo poi dall'acido acetico; seccata in stufa a 80° per 30' fondeva a 194°.

Sostanza gr. 0,1966 N 23,4 cmc. a 12° e 748,9 mm.

trov. %: N 14,05.

per $C_{10}H_{10}O_3N_2$ calc. : 13,59.

Tale composto può essere preparato anche partendo da:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle NH$$

il prodotto che si ottenne partendo da gr. 0,2 di anidride con quantità proporzionali alle suindicate di piridina, acqua e etere etilclorocarbonico, dopo alcuni lavaggi fuse a 192°, e mostrò tutte le reazioni dell'altro, quale la formazione di iodoformio in soluzione alcalina per carbonato sodico, ecc.

L'atomo di idrogeno legato all'azoto è sostituibile dai metalli; i cationi monovalenti come l'Ag· e l'Hg· danno dei sali che restano in soluzione come colloidi; per quello ottenuto trattando una soluzione idroalcoolica dell'etere con alcune goccie di soluzione di nitrato d'argento, l'idrosol non è tanto facilmente trasformabile in idrogel; l'aggiunta di un elettrolita come il nitrato potassico e diluizione con acqua, separa l'idrogel, ma in una forma identica a quella dell'idrato di alluminio: una purificazione è impossibile poichè, fra l'altro; si decompone lentamente separando argento metallico. Il sale di Hg· ottenuto trattando una soluzione idroalcoolica della sostanza con nitrato mercuroso ha un aspetto gelatinoso identico a quello di argento ma è più facilmente separabile per aggiunta di nitrato potassico.

La purificazione e l'analisi offrirono però tali difficoltà da non poter ottenere un valore molto attendibile per il $^0/_0$ in mercurio (5 $^0/_0$ circa di errore).

Per trattamento della soluzione idroalcoolica della sostanza con cloruro mercurico si ottenne invece un precipitato bianco microcristallino che lavato accuratamente con acqua e alcool mostrava contenere ancora cloro. Venne tenuto in stufa a 60° per una diecina di minuti e portato a peso costante in essicatore.

Sost. gr. 0,2624 HgS gr. 0,1365.

trov. $^0/_0$: Hg 44,83.

per $C_{10}H_9O_3N_2HgCl$ calc. : 45,40.

L'analisi fu eseguita sciogliendo il sale in acido cloridrico a caldo, diluendo, precipitando con idrogeno solforato gassoso e procedendo al solito modo.

Trattando il nostro etere con potassa esso reagisce, ma fu impossibile ottenere puro il sale che si forma data la sua estrema solubilità in acqua, alcool metilico ed etilico. Una soluzione di questo sale riduce immediatamente il nitrato d'argento ammoniacale.

Firenze. — Laboratorio di chimica organica del R. Istituto di studi superiori. Ottobre 1923.

PELLIZZARI G. — Azione degli alogenuri di cianogeno sulla fenilidrazina. - VIII. Derivati exo-alchilici della melamina.

Ho dimostrato in una precedente nota [1] che la *o*-fenilendiciananguanidina addiziona l'ammoniaca e le amine primarie per dare dei derivati dell'isomelamina secondo il seguente schema:

```
            N                              N
(A)  C6H4<  >C\                     C6H4<  >C\
            N    NH                        N    NH
            |    |    + NH2.R  =           |    |
            CN   CN                    NH:C    C:NH
                                           \  /
                                           N.R
```

[1] Questa Gazzetta **51**, I, 89.

In un'altra nota ([2]) ho dimostrato pure che la *o*-fenilendicianguanidina addiziona anche una molecola di acido cloridrico ed il prodotto che ne deriva è un derivato clorurato melaminico, che ho chiamato cloruro di *o*-fenilenammelile, formatosi nel seguente modo:

```
          N                            N
 (B)  C6H4< >C                    C6H4< >C
          N    NH                      N    NH
          |    |    + HCl =            |    |
          CN   CN                   NH:C    C.Cl
                                        N
```

Esso reagisce facilmente colle amine primarie per dare delle basi melaminiche che hanno l'alchile legato ad un atomo di azoto che non fa parte del nucleo:

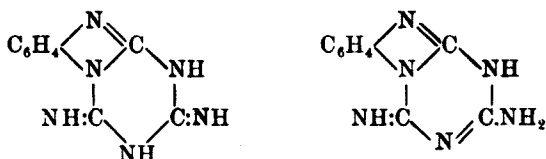
```
      N                                       N
 C6H4< >C                                C6H4< >C
      N    NH                                 N    NH
      |    |    + NH2.R = HCl +               |    |
   NH:C    C.Cl                            NH:C    C.NH.R
       N                                       N
```

Queste *exo*-alchilfenilenmelamine ([3]) sono sostanze isomeriche a quelle ottenute colla stessa amina e la fenilendicianguanidina secondo la reazione espressa dallo schema A. Il cloruro di fenilenammelile agisce pure colle ammine secondarie e per esempio colla metilanilina ebbi la corrispondente *exo* fenilenfenilmotilmelamina: alla stessa sostanza sono arrivato per l'addizione diretta della metilanilina alla fenilendicianguanidina. Ciò dimostra che nel caso delle amine secondarie l'addizione non potendo avvenire secondo il meccanismo di addizione delle amine primarie (schema A) avviene secondo uno schema paragonabile a quello di addizione dell'acido cloridrico (schema B):

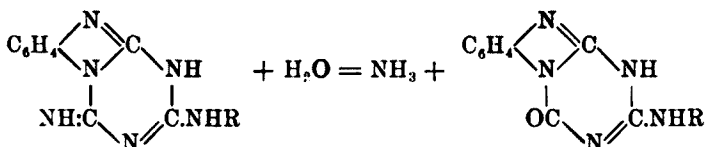
```
 (C)    N                                    N
   C6H4< >C                 CH3         C6H4< >C
        N    NH   +   NH<             =      N    NH
        |    |              C6H5             |    |      CH3
        CN   CN                           NH:C    C. N<
                                              N          C6H5
```

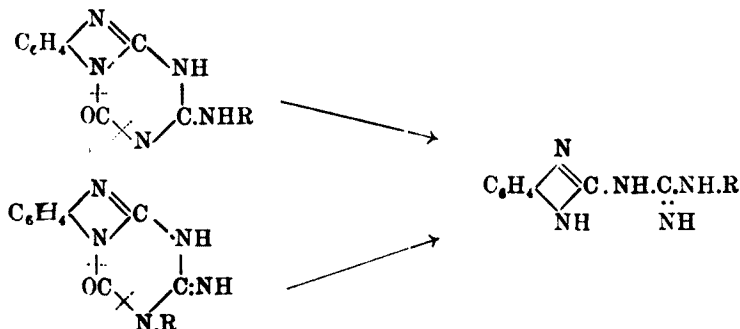
([2]) Idem. **52**, II, 199. ([3]) La denominazione di *exo* per i derivati che hanno gli alchili legati agli azoti fuori del nucleo melaminico fu proposta da ***Rathke*** (Ber. **21**, 87), accettata dai trattatisti ed anch'io l'adopro per distinguere questi derivati dagli isomeri che hanno l'alchile legato all'azoto del nucleo e che rappresentano derivati dell'isomelamina. Però è da osservare che il fenilene è attaccato per una valenza ad un azoto del nucleo, e per l'altra a un azoto fuori del nucleo e quindi la sostanza non corrisponde ad una forma completamente *exo*.

Il cloruro di fenilenammelile agisce pure coll'ammoniaca, ed anche in questo caso il prodotto è identico a quello avuto per diretta addizione dell'ammoniaca alla fenilenguanidina. Ma qui è inutile discutere se il meccanismo della reazione sia secondo lo schema A o C inquantochè le due formule

$$C_6H_4\langle N \rangle C \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \quad\quad C_6H_4\langle N \rangle C \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N : C \cdot NH_2$$

sono la rappresentazione in due forme tautomere di uno stesso prodotto che corrisponderà ad un'unica posizione di equilibrio dell'idrogeno (4).

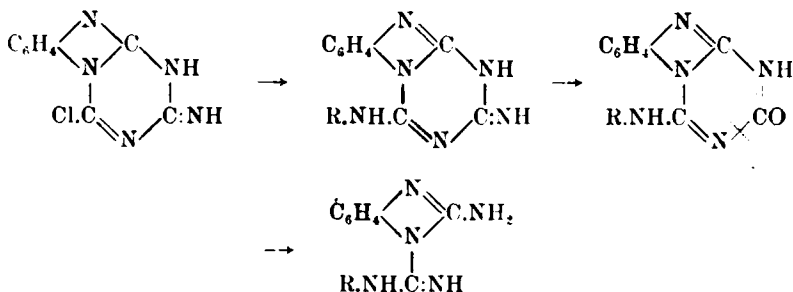
Le *exo*-alchilfenilenmelamine per l'azione dell'acido cloridrico a caldo si comportano come i composti isomerici cioè passano nelle corrispondenti ammeline:

$$C_6H_4\langle N \rangle C \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N : C \cdot NHR + H_2O = NH_3 + C_6H_4\langle N \rangle C \cdot NH \cdot OC \cdot N : C \cdot NHR$$

Queste *exo* ammeline per azione della potassa a caldo subiscono la stessa scissione delle ammeline isomeriche e cioè la catena si rompe con eliminazione di anidride carbonica e si arriva a una biguanide sostituita unica anche partendo da una coppia di composti isomerici:

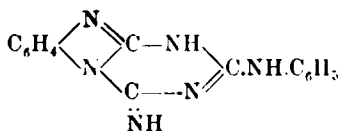
$$C_6H_4\langle N \rangle C \cdot NH \cdot OC \cdot N : C \cdot NHR \longrightarrow C_6H_4\langle N, NH \rangle C.NH.C(:NH).NH.R \longleftarrow C_6H_4\langle N \rangle C \cdot NH \cdot OC \cdot NR \cdot C:NH$$

(4) E' possibile anche un'altra formula con due doppi legami nel nucleo. Anche per gli altri derivati sono possibili formule tautomeriche che tralascio di accennare.

Questo fatto dimostra che l'addizione dell'acido cloridrico alla fenilendicianguanidina avviene come è indicato nello schema B: infatti se il cloro si fissasse nell'altra posizione possibile allora colle susseguenti reazioni si arriverebbe ad una melamina e ad una ammelina di costituzione differente da quella ammessa ma anche a una biguanide differente:

```
      N                    N                         N
$C_6H_4$<   >C          $C_6H_4$<   >C            $C_6H_4$<   >C
      N     \NH    →        N     \NH      →         N     \NH
      |      |              |      |                 |      |
    Cl.C     C:NH       R.NH.C     C:NH          R.NH.C     CO
        \N/                   \N/                      \N/

                     N
           →  $C_6H_4$<   >C.$NH_2$
                     N
                     |
                 R.NH.C:NH
```

PARTE SPERIMENTALE.

exo-fenilenfenilmelamina.

```
        N
  $C_6H_4$<   >C—NH
        N         >C.NH.$C_6H_5$
         \C——N/
          ‖
          NH
```

Gr. 5 di cloruro di *o*-fenilenammelina si sospendono in 150 cc. di alcool che contiene gr. 5 di anilina e si fanno bollire a ricadere per 1 ora, con ciò la sostanza senza sciogliersi completamente si trasforma: a freddo si raccolgono circa gr. 5 di cloridrato di *exo*-fenilenfenilmelamina dal quale con ammoniaca si libera la base che cristallizzata dall'alcool si ottiene in aghi minutissimi che non fondono a 300° (l'isomero fd. a 241° e cristallizza con una molecola di acqua).

E' poco solubile anche a caldo nell'alcool e pochissimo nell'acqua, da cui si separa in tenuissimi aghi, ed insolubile nel benzolo, nell'etere e nel cloroformio. Ha funzioni basiche poco manifeste tanto che nell'acido cloridrico diluito si scioglie solamente a caldo.

trov. %: C 65,53; H 4,49; N 30,35.

calc. : 65,21 4,35 30,43.

Il cloridrato si scioglie soltanto nell'acido cloridrico diluito e nell'acqua si idrolizza con separazione della base libera.

exo-fenilenfenilammelina.

$$C_6H_4\begin{cases}N\!\!=\!\!C\!-\!NH\\N\!<\!\!\begin{smallmatrix}\\CO\!-\!N\end{smallmatrix}\end{cases}\!\!>C.NH.C_6H_5$$

Gr. 5 di *exo*-fenilenfenilmelamina si trattano a caldo con 60 cc. di acido cloridrico diluito con tre volumi di acqua e già prima che la sostanza sia completamente sciolta si depone il cloridrato dell'ammelina corrispondente: per completare la reazione è bene far durare l'ebollizione per mezz'ora.

La *exo*-fenilenfenilammelina che si ricava da questo derivato decomposto col carbonato sodico, si ottiene come una polvere bianca che fonde decomponendosi sulla lamina di platino ad alta temperatura ed è quasi insolubile nei comuni solventi. Si scioglie nell'idrato sodico e precipita coll'anidride carbonica ed è questo il mezzo migliore di purificazione.

trov. %: C 64,72; H 4,18; N 25,33.
calc. : 64,98 4,01 25,27.

Come è già stato detto questa *exo*-fenilenfenilammelina sciolta nella potassa si decompone coll'ebullizione sviluppando anidride carbonica che rimane assorbita dalla potassa e si separa la stessa biguanide che si ottiene nello stesso modo dalla fenilenfenilisoammelina ([5]) e cioè la *o*-fenilenguanilfenilguanidina fs. a 178°. La reazione si compie sciogliendo gr. 2 di questa *exo*-ammelina in 100 cc. di idrato potassico al 20 % e facendo bollire a ricadere: la reazione, che coll'altro isomero è sollecita, con questa è molto lenta e con sviluppo di ammoniaca, si nota soltanto dopo una mezz'ora separazione della biguanide che è bene raccogliere per toglierla ad una ulteriore azione della potassa rimettendo le acque madri a bollire.

Il prodotto purificato dall'alcool si presenta colle proprietà già descritte e cioè in cristalli lucenti bianchi fs. a 178°. Nelle acque madri alcaline si trovò una piccola quantità di fenilenguanidina che proviene da una più profonda demolizione.

([5]) Questa Gazzetta **51**, I, 103.

exo-fenilenfenilmetilmelamina.

$$C_6H_4\langle N=C(-NH-C(=N-C(=NH)-N)=N(CH_3)(C_6H_5))\rangle$$

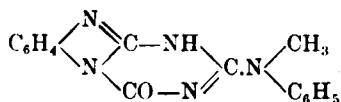
Gr. 5 di cloruro di fenilenammelile si sospendono in 125 cc. di alcool e 5 cc. di metilanilina e si fa bollire a ricadere per due ore: la sostanza va sciogliendosi mà già prima che tutta sia passata in soluzione comincia a separarsi il nuovo prodotto in polvere o in croste che è bene raccogliere il giorno dopo e si ottengono circa gr. 3 di polvere cristallina bianca giallastra che è bene purificare sciogliendola nell'acqua e acido cloridrico e precipitandola coll'ammoniaca. Le acque madri alcooliche danno un'altra porzione di prodotto evaporandole a b. m., riprendendo il residuo con acqua ed acido cloridrico e precipitando con ammoniaca, ma si ottiene un prodotto bluastro che è difficile scolorare e può servire per le susseguenti reazioni.

Questa stessa fenilenfenilmetilmelamina, come è stato detto nella parte generale, si ottiene anche per l'addizione diretta della metilanilina alla fenilendicianguanidina: la reazione si conduce come per il cloruro di fenilenammelile.

La sostanza non fonde neppure a 300° ma si decompone a più alta temperatura, è insolubile nell'acqua e pochissimo nell'alcool, dal quale si ottiene in polvere bianca cristallina.

trov. %:	C 65,96;	H 4,82;	N 29,24.
calc. :	66,20	4,83	29,96.

exo-fenilenfenilmetilammelina.

$$C_6H_4\langle N=C(-NH-C(=N-CO-N)=N(CH_3)(C_6H_5))\rangle$$

Gr. 5 di fenilenfenilmetilmelamina si sciolgono in 50 cc. di acido cloridrico fumante e 100 cc. di acqua a caldo e la soluzione si fa bollire per un quarto d'ora circa: a freddo si separa il *cloridrato di exo-fenilenfenilammelina* che si purifica cristallizzandolo da acqua acidulata con acido cloridrico per impedire che parzialmente si idrolizzi: si ottiene in aghi incolori lucenti che si decompongono verso 235° e con-

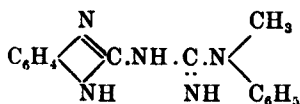
tiene una molecola di acqua che perde a 100° insieme all'acido cloridrico; questo fu dosato separatamente sulla sostanza seccata all'aria col metodo di Volhard.

trov. °/₀: H_2O + HCl 15,27 HCl 10,42.
per $C_{16}H_{13}O_5N.HCl.H_2O$ calcol.: 15,76 10,56.

La base si libera dal cloridrato sciolto nell'acqua acidulata e trattato con ammoniaca e si purifica sciogliendola nella soda caustica e precipitandola coll'anidride carbonica. E' una polvere bianca microcristallina che si decompone ad alta temperatura, ha caratteri di base ma anche di acido tanto che colla soda forma un sale che si depone in aghi lunghi sottili.

trov. °/₀: N 24,21.
per $C_{16}H_{13}N_5O$ calc. : 24,05.

o-fenilenguanilfenilmetilguanidina.

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle C.NH.\underset{NH}{C}.N\langle{}^{CH_3}_{C_6H_5}$$

Gr. 5 di fenilenfenilmetilammelina sciolta in 100 cc. di soluzione di idrato potassico al 5 °/₀ si fecero bollire a ricadere: dopo circa un'ora di riscaldamento cominciò a separarsi il prodotto in cristalli lamellari molto piccoli lucenti che furono separati, ottenendone altra quantità dalle acque madri scaldate nuovamente: seguitando così si riesce ad avere questa biguanide con soddisfacente rendimento. Purificata dall'alcool col carbone si ottiene in aghi lamellari riuniti a ciuffi, incolori lucenti fs. a 163°.

trov. °/₀: C 67,71; H 5,80; N 26.71.
calc. : 67,92 5,66 26,41.

E' pochissimo solubile nell'acqua, molto nell'alcool, e assai nell'etere e nel benzolo.

o-Fenilenisomelammina dal cloruro di fenilenammelile.

Il cloruro di fenilenammelile trattato a caldo con acqua e ammoniaca dà la stessa fenilenmelamina già ottenuta per azione diretta dell'ammoniaca colla fenilendicianguanidina ([6]).

([6]) Questa Gazzetta **51**, II, 95.

Si ottiene anche in questo modo come polvere bianca microcristallina che non fonde a 300°, solubile negli acidi e quasi insolubile nell'acqua: una analisi di azoto dette:

trov. °/₀ : N 41,85.

per $C_9H_8N_6$ calc. : 42,00.

L'identificazione fu confermata anche coi prodotti di demolizione: con acido cloridrico a caldo si ebbe la fenilenammelina già descritta e colla potassa poi la fenilenbiguanide fs. a 178°.

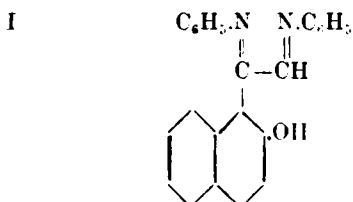
Firenze. — Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto Superiore. Ottobre 1923.

PASSERINI Mario. — Sopra gli isonitrili. - VII. Reazione del fenilisonitrile con β-naftolo.

Come fu brevemente accennato in una nota preliminare pubblicata nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei (1), il β-naftolo reagisce con fenilisonitrile in una maniera del tutto nuova sia in rapporto alle altre reazioni da me studiate per questa classe di composti, sia in rapporto a quelle finora descritte da altri autori.

La reazione si compie con grande facilità specialmente a caldo e produce con rendimento assai buono una sostanza fino ad ora non conosciuta ben cristallizzata, leggermente colorata in roseo, con p. f. 169-170°.

L'analisi centesimale, il peso molecolare e le altre esperienze descritte nella presente nota dimostrano che il prodotto della reazione resulta dalla addizione di due molecole di fenilisonitrile ad una di β-naftolo e che deve essergli assegnata la formula seguente:

I $C_6H_5.N$ $N.C_6H_5$ ‖ ‖ C—CH | (naftalina) .OH

(1) Rend. accad. Lincei 32. II, 165.

Il prodotto rappresenta quindi il derivato di-anilico del 2-ossi-1-naftilgliossal, nel quale le due molecole di fenilcarbilamina concatenate fra di loro mediante gli atomi di carbonio isonitrilici costituiscono la catena gliossalica di-anilata che a sua volta è riunita al nucleo naftalico nella posizione 1 per spostamento di quell'atomo di idrogeno ([2]).

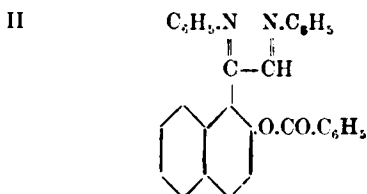
La presenza dell'ossidrile naftolico ancora libero resta dimostrata dal fatto che per azione del cloruro di benzoile si può ottenere un benzoil-derivato.

II

$C_6H_5.N \quad N.C_6H_5$

$\| \quad \|$

$C—CH$

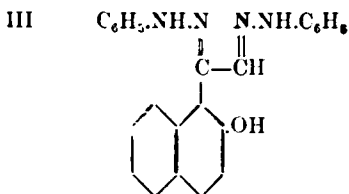
(naftalina con $.O.CO.C_6H_5$)

Nella formula I da me assegnata al prodotto della reazione fra fenilisonitrile e β-naftolo esistono due gruppi anilici che ho potuto caratterizzare sostituendoli con due residui della fenilidrazina, ottenendo in tal guisa un difenilidrazone:

III

$C_6H_5.NH.N \quad N.NH.C_6H_5$

$\| \quad \|$

$C—CH$

(naftalina con $.OH$)

I due gruppi anilici si possono staccare dal composto anche per idrolisi sia acida che alcalina, ma tanto in un caso quanto nell'altro non sono riuscito ad ottenere libero il 2-ossi-1-naftilgliossal come del resto era da attendersi data la facilità con cui sotto l'azione degli alcali e degli acidi si alterano le catene delle α-cheto-aldeidi ([3]).

([2]) Rammento a questo proposito che anche le reazioni di condensazione fra β-naftolo e le basi di Schiff delle aldeidi scoperte da M. Betti avvengono per spostamento dell'atomo di idrogeno posto in 1 nella molecola del β-naftolo. Questa Gazzetta, 31, II, 191. ([3]) E' noto per es. che il fenilgliossal per azione della potassa si trasforma in acido mandelico.

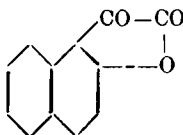
Per scissione con acido cloridrico alcoolico ottenni un prodotto non ben cristallino, facilmente alterabile con tendenza a colorarsi intensamente in verde o in azzurro e del quale non ho potuto ancora stabilire la costituzione.

Per azione della potassa alcoolica invece si ottiene un miscuglio di due sostanze, una solubile, l'altra insolubile in alcali.

La sostanza solubile in alcali, viene riprecipitata dagli acidi, ha funzione nettamente acida, è colorata in giallo e fonde a 184-185°.

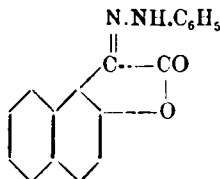
Pei dati analitici e per le sue proprietà assegnai a questo composto la formula:

IV

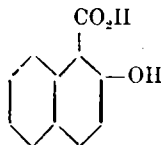
CO—CO
O

si tratta cioè del lattone dell'acido 2-ossi-1-naftil-gliossilico.

Difatti dà un sale di bario corrispondente alla formula: $(C_{12}H_7O_4)_2Ba$, con acetato di fenilidrazina dà un fenilidrazone:

V

$N.NH.C_6H_5$
C—CO
O

e ossidato con acqua ossigenata in soluzione acetica, svolge anidride carbonica e si trasforma nell'acido 2-ossi-1-naftil-carbonico già conosciuto (4):

VI

CO_2H
—OH

dimostrando in tal guisa che l'attacco della catena etilica al nucleo naftalico è avvenuto realmente nella posizione 1 come è indicato nelle soprascritte formule.

(4) Ber. **15**, 806, **20**. 2701, **28**, 1263.

La formazione del lattone dell'acido 2-ossi-1-naftil-gliossilico deriva evidentemente dalla ossidazione causata dalla potassa alcoolica sopra il 2-ossi-1-naftil-gliossal che nella scissione si dovrebbe liberare e corrispondentemente a una siffatta ossidazione dovrebbe riscontrarsi un prodotto di riduzione.

Però, non ho potuto riconoscere questo prodotto nella massa resinosa, insolubile in alcali, proveniente dalla idrolisi alcalina, forse a causa della facilità con la quale i prodotti di questa serie vanno soggetti ad alterarsi.

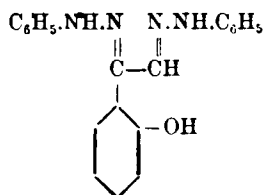
A conferma della giusta interpretazione della reazione fra fenilisonitrile e β-naftolo e quindi anche della costituzione (I) assegnata al derivato ottenuto, sta il fatto constatato in una ricerca preliminare che da fenilisonitrile e fenolo si perviene ad un prodotto che riscaldato con fenilidrazina, perde anilina e si trasforma nel difenilidrazone già conosciuto [5] del 2-ossi-1-fenil-gliossal.

VII $C_6H_5.NH.N \quad N.NH.C_6H_5$

$\quad\quad\quad\quad\quad \| \quad\quad \|$

$\quad\quad\quad\quad\quad C—CH$

$\quad\quad\quad\quad\quad |$

$\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_4-OH$

In successive ricerche mi propongo di estendere e approfondire lo studio di questa reazione che si differenzia, come ho accennato in principio, dalle altre già conosciute in quanto due molecole di isonitrile reagiscono e si trovano concatenate nel prodotto della reazione.

PARTE SPERIMENTALE.

Di-anilderivato del 2-ossi-1-naftilgliossal (form. I).

Gr. 22,5 di fenilisonitrile, gr. 20 di β-naftolo sciolti in cc. 15 di alcool vennero riscaldati a b. m. a ricadere per 8 ore.

Si ottennero gr. 24,6 di un composto in fini aghetti lucenti, colorati leggermente in roseo che vennero lavati con alcool e cristallizzati da alcool.

(5) *Stroemer*, Ann. 313, 97.

Il composto fonde a 169-170° in un liquido rosso, è assai solubile in benzolo a caldo, meno in alcool e le sue soluzioni alcooliche bollite lungamente tendono a colorarsi in rosso. Con acido solforico concentrato dà colore violetto.

Per analisi venne essiccata a 100° per mezz'ora e poi in essiccatore su acido solforico.

trov. %: C 82,07 ; H 5,40 ; N 8,14.
per $C_{24}H_{18}ON_2$ calc. : 82,29 5,14 8.00.

Ne venne anche determinato il peso molecolare per crioscopia in benzolo.

trov. %: PM 332.
per $C_{24}H_{18}ON_2$ calc. : 350.

Benzoilderivato del composto dianilico del 2-ossi-1-naftil-gliossal (form. II).

A gr. 1 del composto p. f. 169-170° disciolto in gr. 3 di chinolina vengono aggiunti goccia a goccia e raffreddando gr. 1.5 di cloruro di benzoile.

Dopo 19 ore la massa venne lavata ripetutamente con acqua acidulata con acido cloridrico e poi con acqua alcalina per poco carbonato di sodio.

La sostanza solida ottenuta venne cristallizzata da alcool. Si ebbero in tal modo dei minutissimi cristalli lievemente colorati in roseo e che all'aria arrossano facilmente p. f. 163-165°.

Cristallizzati fino a punto di fusione costante ed essiccati in stufa a 100° e nel vuoto vennero analizzati.

trov. %: C 81,67 ; H 5,20 ; N 6,56.
per $C_{31}H_{22}O_2N_2$ calc. : 81.96 ; 5,17 ; 6,15.

Difeoilidrazone del 2-ossi-1-naftilgliossal (form. III).

Gr. 0,5 di sostanza p. f. 169 170° vennero scaldati con gr. 2 di fenilidrazina a 120-130° per 3 ore e quindi per un'ora a 150-160°. Durante il riscaldamento si avverte svolgimento di anilina e dopo raffreddamento, aggiungendo alcool si ottiene un precipitato giallo cristallino poco solubile in alcool, più in benzolo. Purificato da quest'ultimo solvente fondeva a 240° con decomposizione.

Essiccato a 100° e nel vuoto venne analizzato.

trov. %: N 14,58.
per $C_{24}H_{20}ON_4$ calc. : 14,74.

Idrolisi alcalina del composto p. f. 169-170°.

Lattone dell'acido 2-ossi-1-naftilgliossilico (form. IV).

Gr. 6 del composto p. f. 169-170° vennero bolliti a ricadere per quattro ore con una soluzione di gr. 6 di potassa caustica in cc. 50 di alcool.

Distillato l'alcool e aggiunto acido cloridrico diluito fino a reazione nettamente acida si ottenne un abbondante precipitato cristallino giallo Le acque madri acide contenevano anilina.

Il precipitato cristallino ripreso con soluzione acquosa di potassa caustica, vi si scioglieva parzialmente. La parte insolubile in alcali, come è detto prima, è costituita da una massa amorfa bruna rossastra nella quale non fu possibile identificare alcun prodotto cristallino.

La sostanza solubile in alcali venne riprecipitata per aggiunta di acido cloridrico e cristallizzata da benzolo. Si presentava in aghetti gialli assai solubili in benzolo e cloroformio meno in etere e alcool p. f. 184-185°. Reagiva acida agli indicatori e con acido solforico concentrato a freddo diede una colorazione rossa intensa.

Per analisi venne disseccata a 100° e poi nel vuoto su acido solforico.

trov. %: C 72,50; H 3,10.

per $C_{12}H_6O_3$ calc. : 72,72 3,03.

Ne venne preparato il sale di bario disciogliendo il composto in ammoniaca diluita, bollendo poi la soluzione fino a cacciare l'eccesso di ammoniaca e aggiungendo cloruro di bario. Si ottiene in tal guisa una sostanza cristallina in scagliette quasi incolore che venne cristallizzata da acqua.

Sopra una parte ben disseccata venne fatta la determinazione del bario come solfato.

trov. %: Ba 20,28.

per $C_{24}H_{14}O_6Ba$ calc. : 20,29.

Fenilidrazone del lattone dell'acido 2-ossi-1-naftilgliossilico (form. V).

A gr. 1 del lattone p. f. 184-185° venne aggiunto lieve eccesso di fenilidrazina in soluzione alcoolica e acida per acido acetico. La soluzione, dopo tre ore di ebullizione a ricadere, per raffreddamento de-

pose un prodotto giallo cristallino che fu purificato da benzolo e analizzato.

Fondeva a 224-225°.

trov. %: N 10,00.

per $C_{18}H_{11}O_2N_2$ calc. : 9,75.

Ossidazione del lattone dell'acido 2-ossi-1-naftilgliossilico.

Acido 2-ossi-1-naftilcarbonico (form. VI).

Gr. 0,4 del composto p. f. 184-185° vennero addizionati di quindici gocce di acido acetico glaciale, dieci gocce di acqua ossigenata (Perbjdrol Merk 30 %) e riscaldati alla temperatura di 60° circa. Si notò subito un vivace svolgimento di anidride carbonica e per raffreddamento della soluzione acetica si separò un abbondante precipitato cristallino che raccolto e purificato da benzolo fondeva a 156-157° con sviluppo gassoso e presentava tutti i caratteri descritti per l'acido 2-ossi-1-naftil-carbonico. Difatti bollendone le soluzioni acquose perdeva anidride carbonica trasformandosi in β naftolo e disciolto in alcool per aggiunta di cloruro ferrico produce una intensa colorazione azzurra.

Ben disseccato nel vuoto su acido solforico venne analizzato.

trov. %: C 69.83; H 4,28.

per $C_{11}H_8O_3$ calc. : 70,20; 4.25.

Idrolisi acida del composto p. f. 169-170°.

Come fu accennato nella parte generale di questa nota, dalla idrolisi acida del composto p. f. 169-170° non potei ottenere alcun resultato significativo. Perciò mi limito a dire poche parole attorno a questa operazione.

Gr. 5 vennero bolliti a ricadere con cc. 10 di alcool e cc. 10 di acido cloridrico alcoolico per 20 minuti.

Il composto si disciolse rapidamente. Cacciato l'alcool e aggiunta acqua ottenni un precipitato non bene cristallino.

Non contiene azoto ed è molto solubiie in benzolo e si scioglie negli alcali con colore bruno. Cercai di purificarlo da alcool ma anche in questo solvente si colora rapidamente in verde.

Con grande rapidità si colora in azzurro intenso per azione dell'ammoniaca.

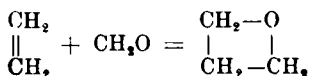
Di questo composto venne anche fatta una determinazione di carbonio e idrogeno ma non ottenni resultati significativi.

Ringrazio la Signorina Dora Del Sere, laureanda in Chimica Farmaceutica per la diligente opera prestata nella esecuzione di queste ricerche.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi superiori. Novembre 1923.

LUJEVICH Nevenka. - Composto di aldeide cinnamica ed amilene.

Il prof. Paternò nei suoi studi sulle « Sintesi in Chimica organica per mezzo della luce », ha trovato che i composti carbonilici, aldeidi e chetoni, si combinano direttamente coll'amilene, dando luogo ad una serie interessantissima di composti, che possono considerarsi come derivati dell'ossido di trimetilene corrispondenti al composto più semplice, che dovrebbe formarsi per combinazione della formaldeide con l'etilene:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + CH_2O = \begin{array}{l} CH_2-O \\ | \quad\;\; | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

Ho creduto di un certo interesse studiare se la reazione scoperta dal Paternò per le aldeidi sature (aldeide benzoica, anisica, salicilica, valerianica ecc.) si estendesse anche alle aldeidi contenenti un doppio legame, ed ho scelto a questo scopo l'aldeide cinnamica.

Gr. 100 di aldeide cinnamica pura, mischiata con un eccesso di amilene (gr. 100) furono esposti in un tubo di vetro alla luce per circa tre mesi. Il miscuglio in principio perfettamente incolore e mobilissimo, divenne giallo e denso. Fu distillato a b. m. per togliere l'eccesso di amilene inalterato; rimane un'olio di color giallo-bruno, molto denso e che s'inspessisce col tempo costituendo una massa vischiosa.

Tutti i tentativi per separare una sostanza cristallizzata da questo prodotto sono rimasti infruttuosi.

Questa sostanza nel vuoto (8 cm. di pressione) non distilla inalterata ma svolge amilene e rigenera l'aldeide cinnamica, che nel

prodotto distillato fu riconosciuta preparandone il fenilidrazone, fusibile a 168° e che diede all'analisi 12,68 % di azoto, mentre per l'idrazone si calcola 12,61.

Il prodotto distillato parzialmente decomposto, come abbiamo visto, lo ho purtuttavia analizzato, e mi ha fornito % :

C 82,86 H 7.58

mentre per un composto di addizione dell'aldeide cinnamica ed amilene si calcola:

C 83,16 H 8,91

Non essendo riuscito a purificare completamente questa sostanza, nè per cristallizzazione, nè per distillazione, ne ho determinato il peso molecolare col metodo crioscopico.

In *acido acetico* ho ottenuto i risultati seguenti:

	Sostanza %	Abbass. term.	Peso molecol. (K = 39)
1	0,1459	0°,10	204,8
2	0,3625	0,28	206,7
3	0,5937	0,52	183,9
4	0,8395	0,74	185,7

	Sostanza %	Abbass. term.	Peso molecol. (K = 39)
1	0,1681	0,25	201,4
2	0,3723	0,57	194,1
3	0,5525	0,81	204.6
4	0,7633	1,12	204,5

Ed in benzolo . . . . . (K = 56)

E poichè il p. m. del composto ($C_{14}H_{18}OC_9H_8O + C_5H_{10}$) è 202, non mi sembra dubbio che si tratti realmente del prodotto di addizione della aldeide cinnamica con l'amilene.

Ho creduto non inutile determinare il peso molecolare del prodotto prima della distillazione, dopo essermi assicurato colle reazioni del bisolfito e della fenilidrazina che esso non conteneva aldeide cinnamica libera; i risultati ottenuti conducono ad un peso molecolare un poco superiore, ciò che fece credere che nel prodotto grezzo possa essere contenuto un polimero dell'aldeide cinnamica.

Questo prodotto ossidato con la soluzione di permanganato forniva acido benzoico, che ho identificato al punto di fusione e facendone l'a-

nalisi. In soluzione acetica addiziona il bromo dando un precipitato bruno, che contiene il 42,7 % di bromo, ciò che non lascia dubbio che sia un bibromuro del composto di aldeide cinnamica con amilene, pel quale si calcola 44.2. Resta perciò provato che il doppio legame dell'aldeide cinnamica si trova ancora nel suo prodotto di addizione con l'amilene.

Ho anche tentato di ridurre il composto con acido jodidrico seguendo il processo di Claus ([1]), nella speranza di ottenere un idrocarburo a 14 at. di carbonio, ma per la piccola quantità di sostanza disponibile non ho avuto risultati decisivi. Similmente ho trattato una piccola porzione della sostanza con anidride fosforica, secondo le indicazioni di M. Boknnin ([2]) ottenendo una sostanza cristallina fusibile a 125°, che per la piccola quantità non mi è riuscito d'identificare.

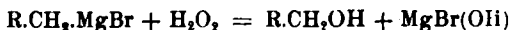
Roma. — Istituto Chimico della R. Università. Luglio 1923.

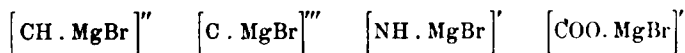
ODDO Bernardo e BINAGHI Rinaldo. — Ossidazione di magnesilderivati col perossido d'idrogeno.

L'azione del perossido d'idrogeno sui magnesilderivati della formola $R.CH_2MgBr$, conduce alla formazione di alcooli primarii.

Nel descrivere questa reazione ([1]) e nel mettere in rilievo come da essa ne risulti un notevole raffronto fra comportamento e costituzione dell'acqua ossigenata con l'aldeide formica, ci proponevamo di estenderla ad altri tipi di magnesiaci che possono ottenersi sia direttamente che per vie indirette.

Esprimendo nella formola più semplice l'equazione di reazione fra perossido di idrogeno e $R.CH_2MgBr$:

$$R.CH_2.MgBr + H_2O_2 = R.CH_2OH + MgBr(OH)$$

riesce evidente che, estesa a composti aventi i seguenti aggruppamenti:

$$\left[CH . MgBr\right]'' \quad \left[C . MgBr\right]''' \quad \left[NH . MgBr\right]' \quad \left[COO . MgBr\right]'$$

([1]) Journ. prak. chemie, f. 45, 380. ([2]) Questa Gazzetta 30, 340 (1900).

([1]) Questa Gazzetta, 51, 2, 343 (1921).

si dovrebbe arrivare ad alcooli secondarii, a fenoli, ad idrossilammine sostituite, ad acidi superossigenati. I primi due aggruppamenti infatti provengono, rispettivamente, da bromuri alcoolici secondarii e terziarii, ovvero (il secondo) da bromoderivati nel nucleo aromatico; ed il terzo ed il quarto dalla sostituzione degli idrogeni attivi di ammine primarie e dell'idrogeno carbossilico col gruppo —MgBr.

Le esperienze eseguite ci hanno confermato le previsioni; fanno eccezione tuttavia quelle inerenti il bromuro di magnesio-fenile. Con questo magnesiaco la reazione risulta molto complicata: invece di fenolo si ottiene ossido di fenile $C_6H_5.O.C_6H_5$, etere p.ossifenilico $HO.C_6H_4.O.C_6H_5$, benzolo ed una quantità tale di difenile da indurre a credere che possa non essersi formato solo durante il processo di preparazione del magnesilbenzolo, secondo la oramai ben nota reazione. Inoltre si hanno sempre delle porzioni liquide ad ossigeno molto attivo, che contengono probabilmente perossido di fenile.

Per quanto i predetti prodotti contenenti ossigeno, possano non fare escludere una preliminare formazione di fenolo, tuttavia è rilevabile il fatto che non è il primo caso in cui il bromuro di magnesio fenile si distacca in modo notevole dal comportamento che è comune a tutti gli altri magnesilderivati, specialmente se contenenti un radicale alifatico. Alcune anomalie sono state riscontrate altre volte da uno di noi e da ambedue, altre da altri autori, per cui si ha già un materiale sperimentale così vasto che non sarà privo d'interesse riordinarlo. Speriamo di poterlo fare prossimamente.

Ripigliando l'argomento che qui maggiormente c'interessa, aggiungiamo che la reazione di ossidazione con gli altri magnesiaci presi in esame, non solo si compie normalmente, ma si svolge, e sopratutto con i composti del tipo $R_2=CHMgBr$ e $R_3\equiv CMgBr$, con tale regolarità di tempi, da costituire un nuovo elemento di appoggio alla trattazione da noi fatta suila tetravalenza di un solo atomo di ossigeno dell'acqua ossigenata e sulle analogie di comportamento e di costituzione con l'aldeide formica ([2]).

Ciò risulta nettamente dal confronto degli schemi seguenti:

([2]) l. c.

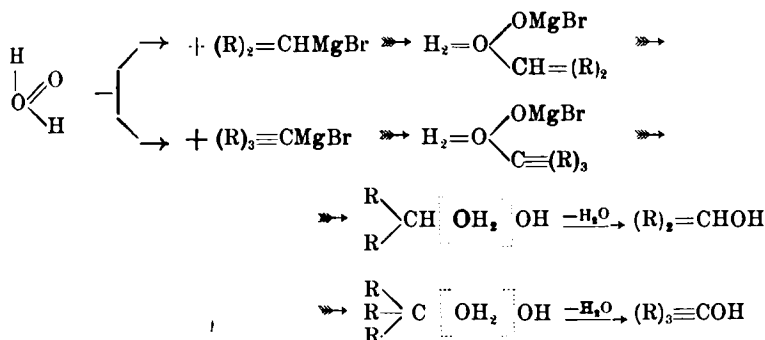
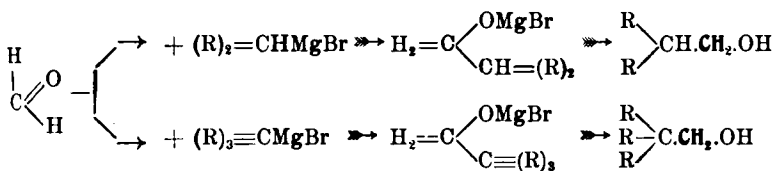
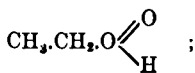
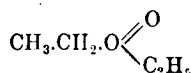
1. **Perossido d'idrogeno.**

$$H-O\overset{O}{\diagup}\diagdown H \;-\begin{cases} \to + (R)_2=CHMgBr \twoheadrightarrow H_2=O\begin{cases}OMgBr\\ CH=(R)_2\end{cases} \twoheadrightarrow \\ \to + (R)_3\equiv CMgBr \twoheadrightarrow H_2=O\begin{cases}OMgBr\\ C\equiv(R)_3\end{cases} \twoheadrightarrow \end{cases}$$

$$\twoheadrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>CH\;\; OH_2\;\; OH \xrightarrow{-H_2O} (R)_2=CHOH$$

$$\twoheadrightarrow \begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}\!\!>C\;\; OH_2\;\; OH \xrightarrow{-H_2O} (R)_3\equiv COH$$

2. **Aldeide formica.**

$$H-C\overset{O}{\diagup}\diagdown H \;-\begin{cases} \to + (R)_2=CHMgBr \twoheadrightarrow H_2=C\begin{cases}OMgBr\\ CH=(R)_2\end{cases} \twoheadrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>CH.CH_2.OH \\ \to + (R)_3\equiv CMgBr \twoheadrightarrow H_2=C\begin{cases}OMgBr\\ C\equiv(R)_3\end{cases} \twoheadrightarrow \begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}\!\!>C.CH_2.OH \end{cases}$$

Essi spiegano inoltre la differenza che in definitiva viene a stabilirsi fra i due prodotti, in quanto che coll'aldeide formica si ottengono in ogni caso alcooli primarii, mentre col perossido d'idrogeno, per la instabilità dell'aggruppamento $H_2=O\begin{cases}O-\\ \diagdown\end{cases}$, si hanno rispettivamente alcooli secondarii e terziarii. Lasciano poi prevedere che rapporti e differenziazioni analoghe, devono esistere tra perossidi alchilici od arilici e gli omologhi dell'aldeide formica; così pure con i chetoni. Allora l'idroperossido di etile, per es., che comunemente viene rappresentato con la formola $C_2H_5.O.OH$, assumerebbe una costituzione che potrebbe distinguersi col nome di *aldeidica*, ed il perossido di etile $C_2H_5.O.O.C_2H_5$ costituzione *chetonica* :

$R.C\begin{cases}{}^{/\!/}O\\ \diagdown H\end{cases}$	$CH_3.CH_2.O\begin{cases}{}^{/\!/}O\\ \diagdown H\end{cases}$	;	$R.C\begin{cases}{}^{/\!/}O\\ \diagdown R\end{cases}$	$CH_3.CH_2.O\begin{cases}{}^{/\!/}O\\ \diagdown C_2H_5\end{cases}$
aldeide	idroperossido		chetone	perossido

I primi, con i tre tipi di magnesilderivati darebbero rispettivamente alcooli delle tre serie; aldeidi e chetoni invece forniscono sempre, rispettivamente, alcooli secondarii e terziarii.

PARTE SPERIMENTALE.

1. — *Perossido d'idrogeno* e *magnesilpropile (iso)*, $CH_3.CH(MgBr).CH_3$.

In questa, come nelle successive preparazioni si è fatto uso di perossido d'idrogeno a 100 volumi (perhydrol Merck), ma in quantità tale da avere sempre l'esatto rapporto equimolecolare fra H_2O_2 effettivamente presente e magnesilderivato.

Raffreddato con buona miscela frigorifera il predetto composto magnesiaco, vi si aggiunse, a poco a poco, il perhydrol pur'esso raffreddato. Ogni goccia di perhydrol produce vivissima reazione con formazione di grumi sferici, giallognoli che galleggiano sulla soluzione eterea del restante magnesilderivato, con comportamento quindi identico a quello già notato con i magnesiaci di bromuri di alcooli primari. Terminata l'aggiunta del perhydrol si lasciò il tutto in riposo per circa dodici ore; in tal modo il prodotto di addizione, a poco a poco, andò decomponendosi, mentre precipitò del sale basico di magnesio. Si aggiunse acqua ghiacciata, si neutralizzò con acido solforico diluito e si estrasse con etere, previa saturazione con cloruro di sodio.

Dai liquidi eterei, eliminato il solvente, si riuscì a separare le seguenti due frazioni: 1) p. e. 56-58°; 2) 80-85°. La prima è costituita da acetone; la seconda da alcool isopropilico. La presenza del primo prodotto, formatosi per ossidazione provocata dallo stesso perhydrol, conferma già la formazione dell'alcool secondario.

La maggior parte dell'acetone si è separato per distillazione con deflemmatore dalle acque madri. Il rendimento in alcool fu del 58 %.

Anche in alcune delle successive preparazioni si sono potute isolare piccole quantità del prodotto di ossidazione corrispondente all'alcool. Segnaliamo pure che, coll'aumentare del numero degli atomi di carbonio del radicale alcoolico, si ha durante la preparazione del magnesiaco formazione di piccole quantità d'idrocarburi, fatto questo che, come è noto, si deve alla tendenza che ha il magnesio di combinarsi con l'alogeno e permettere così la saldatura dei due residui idrocarbonati.

Ciò, tuttavia, specialmente con alcuni termini, avviene in misura molto limitata, impiegando, come si è fatto da noi, il bromoderivato invece del corrispondente derivato iodurato.

2. — *Perossido d'idrogeno e magnesilbutile (secondario)*

$CH_3.CH(MgBr).CH_2.CH_3$.

Operando come sopra, abbiamo riprodotto l'alcool butilico secondario a p. e. 98-102°, con un rendimento di circa il 52 °/₀. Sottoposto ad ossidazione con lo stesso perhydrol, in presenza di nero di platino, ci fornì il metiletilchetone, p. e. 80-81°.

3. — *Perossido d'idrogeno e magnesilbutile (terziario)*, $(CH_3)_3.C.MgBr$.

Dagli estratti eterei, dopo ripetuti frazionamenti, si è ottenuta una porzione bollente fra 80-83°. E' dell'alcool butilico terziario. Difatti per raffreddamento si solidifica per fondere intorno a 25°. Per ossidazione poi con acido cromico dà, assieme ad anidride carbonica, acetone ed acido acetico, anche acido isobutirrico facilmente riconoscibile dall'odore. Il rendimento in alcool fu del 50 °/₀.

4. — *Perossido d'idrogeno e 2.magnesilpentano*

$CH_3.CH_2.CH_2.CHMgBr.CH_3$.

Il bromuro di metilpropilcarbinolo, necessario per la preparazione del magnesiaco, l'abbiamo ottenuto per riscaldamento del bromuro di isoamile a 230° ([3]).

Dopo il solito trattamento, si riuscì a separare dagli estratti eterei una porzione bollente fra 117-119°, che all'analisi diede:

Sost. impieg. gr. 0,2042; CO_2 gr. 0,5121; H_2O gr. 0,2538.

trov. °/₀: C 68,39; H 13,80.

per $C_5H_{12}O$ calc. : 68,12; 13,61.

Corrisponde quindi al metilpropilcarbinolo. Trattato con iodio ed idrato potassico fornisce iodoformio.

5. — *Perossido d'idrogeno e monomagnesilanilina* $C_6H_5NHMgBr$.

Sul magnesiaco dell'anilina ($C_6H_5NH_2$ gr. 9,3; C_2H_5MgBr gr. 14), si aggiunsero, a poco a poco, e tenendo il pallone immerso in miscela frigorifera gr. 11,3 di perhydrol. Non si nota apprezzabile sviluppo di

([3]) *Eltekoff*, Ber. 8, 1244 (1875).

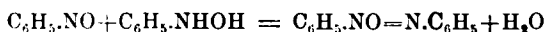
calore, e bisogna agitare vivamente per portare la massa del magnesiaco, che rimane attaccato al fondo del pallone, a contatto con il perossido. Si separano sulle prime dei fiocchi bianchi che vanno poi raccogliendosi in grumi mentre l'etere soprastante si colora sempre più in rosso-bruno. Dopo una notte di riposo, a temperatura bassa, si trattò con acqua ghiacciata ed altro etere e si agitò vivamente. Separato l'etere si aggiunse acido acetico molto diluito e freddo per sciogliere solo la maggior parte del sale basico di magnesio che si era formato, e si continuò ad esaurire le acque con altro etere. Si ebbe così, dopo eliminazione del solvente, un liquido piuttosto denso che riduce con facilità la soluzione di nitrato di argento ed il liquido di Fehling. E' in buona parte costituito da fenilidrossilammina. Lasciato infatti nel vuoto con acido solforico e paraffina in seno al liquido si formano dei cristalli che, purificati dall'etere, si presentano bianchi ed a p. di fus. di 81°, che è quello della fenilidrossilammina. Aggiungendo alla loro soluzione eterea concentrata la quantità calcolata di acido picrico, pure in soluzione eterea, precipita il picrato di fenilidrossilammina, che non ci risulta sia stato finora ottenuto da altri: aghi gialli, splendenti, p. f. 186°.

Sost. impiegata gr. 0,1014 : N cc. 14,87 a 14° e 735 mm.

trov. %: N 16,54.

per $C_{12}H_{10}O_8N_4$ calc. : 16,57.

La rimanente porzione liquida è dell'azossibeuzolo formatosi, evidentemente, in seguito ad ossidazione della fenilidrossilamina, provocata dallo stesso perhydrol, in nitrosobenzolo. Questo per condensazione con parte della fenilidrossilammina, rimasta inalterata, dà appunto l'azossibenzide secondo la nota equazione:

$$C_6H_5.NO + C_6H_5.NHOH = C_6H_5.NO{=}N.C_6H_5 + H_2O$$

Raffreddando poi tale porzione liquida, solidifica in aghetti di colore giallognolo, che fondono già al calore della mano (p. di fus. dell'azossibenzolo 36°). Sono insolubili nell'acqua, facilmente solubili in etere ed alcool. Sottoposti a distillazione, si è potuto isolare, assieme ad anilina, anche dell'azobenzide, $C_6H_5.N{:}N.C_6H_5$, fusibili a 68°.

6. — *Perossido d'idrogeno e magnesilparatoluidina*

$CH_3.C_6H_4.NHMgBr$.

La reazione si compie in modo analogo a quello della magnesilanilina: è poco energica e bisogna favorirla agitando bene il pallone, onde portare tutta la massa del magnesiaco a contatto con l'acqua os-

sigenata. Si formano subito dei fiocchi di colore arancio, mentre alla fine si ha un prodotto colorato in rosso. Lasciato in riposo per una notte si trattò con ghiaccio, si esaurì con etere in ambiente neutro, si asciugò con idrato potassico e si concentrò convenientemente, lasciando poi il residuo nel vuoto su acido solforico e paraffina. Siccome dopo qualche tempo non si era separato nulla di cristallizzato, si riprese il residuo con poco etere e vi si aggiunse una soluzione pure eterea di acido picrico. Si ottenne così un precipitato che, separato e cristallizzato dall'acqua, si ebbe in lunghi aghi gialli, fondenti a 180-181°.

Proseguendo nell'aggiunta di acido picrico, riuscimmo a separare un altro picrato, cristallizzato dall'acqua in aghi, colore giallo-arancio, fondenti a 162°. Ambedue sono picrati della p.toluilidrossilammina e si differenziano per i rapporti di combinazione, 1:1 nel primo caso; 1:2 nel secondo.

A) *Picrato a p. di fus. 180-181°.*

Sostanza impiegata gr. 0,1180: N cc. 17,00 a 15° e 721 mm.

trov. %: N 15,86.

per $CH_3.C_6H_4.NHOH+C_6H_2(NO_2)_3.OH$ calc. : » 15,91

B) *Picrato a p. di fus. 162°.*

1) Sostanza impiegata gr. 0,0949 ; N cc. 12,50 a 14° e 721 mm.

2) Sostanza impiegata gr. 0,1042 ; N cc. 13,85 a 16° e 730 mm.

trov. %: I. N 14,57 ; II. N. 13,76.

per $CH_3.C_6H_4.NHOH+2C_6H_3O_7N_3$ calc. : » 14,70.

Come è noto anche la p.toluidina è capace di fornire due diversi picrati.

7. — *Perossido d'idrogeno e magnesilbenzoato* $C_6H_5.COOMgBr$.

Anche quì si raffreddò con miscela frigorifera ed il perhydrol venne aggiunto, a poco a poco, agitando vivacemente perchè venisse a contatto del magnesiaco. Dopo circa 12 ore di riposo a temperatura ambiente, si aggiunse dell'acqua ghiacciata, si agitò per bene e poi si separò tutta la parte eterea. Questa, per evaporazione, diede un discreto residuo solido inquinato da una parte oleosa, ed è per la maggior parte acido benzoico.

Saggiato tuttavia con una soluzione di ioduro potassico, preparato sul momento, riesce a spostare l'iodio. Il rimanente prodotto, rimasto in sospensione nella parte acquosa, venne raffreddato, e poi aggiunto

di acido solforico diluito e freddo fino a reazione nettamente acida. Si separò un olio che venne estratto ripetutamente con piccole porzioni di cloroformio. Tutto l'estratto cloroformico, per ultimo, messo ad evaporare nel vuoto, previa essicazione con solfato di sodio, diede una massa cristallina che dà nettamente le reazioni dei perossidi. Così oltre a spostare iodio da una soluzione di ioduro di potassio, decolora a freddo una soluzione di permanganato di potassio e la soluzione di indaco. Interessandoci pertanto di potere avere del prodotto puro da poter sottoporre all'analisi, ne abbiamo preparato, seguendo le indicazioni di Baeyer e Villiger ([1]), il sale di bario, che si è scomposto poi con acido solforico diluito. Dall'estratto cloroformico si ottenne l'acido perbenzoico $C_6H_5CO.O_2H$, fusibile a 42°, che abbiamo fissato con la seguente analisi iodometrica:

Sost. imp. gr. 0,1104 richiesero per l'iodio messo in libertà cc. 19,8 di una soluzione $^N/_{10}$ di iposolfito sodico.

trov. %: Ossigeno attivo 11,19.
per $C_7H_6O_3$ calc. : » » 11,59.

8. — *Perossido d'idrogeno e magnesilbenzolo*, C_6H_5MgBr.

Aggiungendo il perhydrol al magnesilbenzolo, ambedue fortemente raffreddati, si formano dei globuletti bianchi galleggianti sul liquido che ricordano quelli che si ottengono con i magnesiaci a radicale alcoolico. Proseguendo tuttavia nell'aggiunta dell'acqua ossigenata tutta la parte eterea si intorbida ed alla fine dell'operazione si ha in fondo al pallone un precipitato bianco e l'etere soprastante colorato in giallo. Dopo il solito riposo, si trattò con ghiaccio, si acidificò leggermente con acido solforico e si esaurì con etere, previa saturazione delle acque con cloruro di sodio. Si concentrò l'estratto etereo e si frazionò prima a pressione di 1 cm., poi a pressione ordinaria. Si ottennero frazioni diverse che mettevano, chi più, chi meno, in libertà l'iodio dall'ioduro di potassio, probabilmente, almeno per le porzioni distillate a più bassa temperatura, per la presenza di perossido di fenile. Riconoscemmo invece nettamente oltre a benzolo, l'etere fenilico $(C_6H_5)_2O$, il difenile $(C_6H_5)_2$ e l'etere p.ossifenilico $HO.C_6H_4.O.C_6H_5$. Essi si trovarono sopratutto nei residui delle due distillazioni. Si ripresero con alcool e si fecero bollire per un'ora con carbone animale. Il liquido filtrato deposita per raffreddamento una buona quantità di cristalli bianchi, che però si

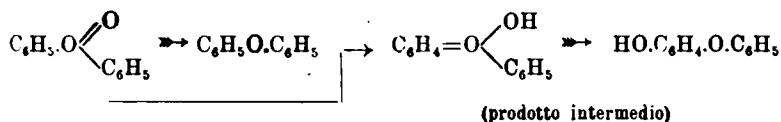
([1]) Ber., 33, 1569 (1900).

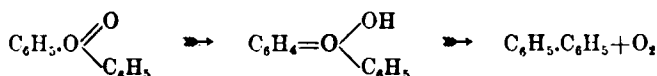
alterano subito, colorandosi in marrone chiaro. Si riprendono con alcool e vi si aggiunge dell'acqua. Precipita il difenile in cristalli bianchi p. di f. 70° e contemporaneamente un liquido bruno che si riesce a separare ed è l'etere fenilico. Raffreddato leggermente solidifica; distilla inalterato a 252°. Per azione dell'acido nitrico fumante ne preparammo anche il dinitroderivato $(C_6H_4.NO_2)_2$ fondente, come era noto, a 135°.

Dall'alcool madre si ha poi un'ulteriore separazione di lunghi aghi bianchi lucenti, che ripurificati dall'acqua bollente fondono a 84-85°; sono costituiti da etere p.ossifenilico, identici a quelli che abbiamo preparato per confronto, riscaldando del p.amminofeniletere (1 mol.) e del nitrito sodico (1 mol.) con acido cloridrico in eccesso.

Ora sia l'ossido di fenile che l'etere p-ossifenilico trovano facile spiegazione come prodotto di decomposizione l'uno, di trasposizione intramolecolare l'altro del perossido di fenile:

$$C_6H_5.O\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5O.C_6H_5 \qquad \longrightarrow C_6H_4{=}O\begin{matrix}\nearrow OH \\ \searrow C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow HO.C_6H_4.O.C_6H_5$$

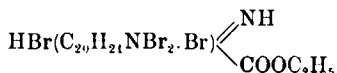
(prodotto intermedio)

e non è improbabile che anche da esso provenga buona parte del difenile, se si tiene conto specialmente del fatto che, a reazione appena ultimata fra C_6H_5MgBr e perossido d'idrogeno, viene come si è già detto, acidulato leggermente con acido solforico:

$$C_6H_5.O\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4{=}O\begin{matrix}\nearrow OH \\ \searrow C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5.C_6H_5+O_2$$

Pavia. — Istituto chimico farmaceutico della R. Università. Novembre, 1923.

CIUSA R. e SCAGLIARINI G. — Ricerche sulla stricnina e brucina.

Recentemente Olivieri Mandalà prendendo lo spunto della preparazione di una monobromoisostricnina, per azione dell'acqua di bromo sulla soluzione acquosa del bromidrato dell'isostricnina ([1]), si è creduto autorizzato di occuparsi dei prodotti che noi già da tempo avevamo ottenuti per azione del bromo sulla soluzione in acido acetico glaciale di detta base ([2]) per quanto, come è noto, l'azione del bromo in tali condizioni è profondamente differente da quella dell'acqua di bromo sulle soluzioni acquose dei bromidrati.

Nelle dette condizioni noi abbiamo ottenuto un perbromuro rosso-vivo dal quale per estrazione con alcool bollente ottenemmo una sostanza $C_{23}H_{28}O_2N_2Br_4$. Tale sostanza è stata da noi considerata come formatasi da una base tribromurata $C_{21}H_{21}ON_2Br_3$ per azione dell'alcool etilico col quale si trattò il perbromo su accennato. Questa base tribromurata differirebbe dalla isostricnina per contenere due atomi di bromo addizionati ad un doppio legame ed un terzo atomo di bromo al posto di un ossidrile dell'isostricnina, e il composto $C_{23}H_{28}O_2N_2Br_4$ si formerebbe per addizione di una molecola di alcool al gruppo =N—CO— di detta base che in seguito verrebbe salificato dall'eccesso dell'acido bromidrico; sarebbe da considerarsi quindi come il composto:

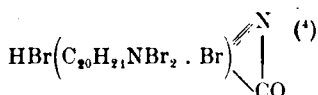
$$HBr(C_{20}H_{21}NBr_2.Br)\langle^{NH}_{COOC_2H_5}$$

Nella sua nota a pag. 627 l'Olivieri così dice:

« A noi, invero sembra poco accettabile questa interpretazione pel fatto che non corrisponde al comportamento dell'isostricnina tale facile trasformazione in acido isostricnico il quale, d'altra parte non si eterifica pel semplice riscaldamento con l'alcool ».

L'affermazione che tale modo di vedere non corrisponda al comportamento dell'isostricnina è del tutto gratuita e cade da sè quando si pensi che nel miscuglio della reazione abbiamo non più isostricnina ma bensì la base tribromurata, alcool etilico ed un *eccesso di acido bromidrico* (che si forma appunto per scomposizione durante il riscal-

([1]) Questa Gazzetta **53**. 619 (1923). ([2]) Rend. Accad. Lincei **19**, I. 555 (1910); Id. **19**, II, 501(1910); Id. **20**. II. 201 (1911); Id. **21**. II, 84 (1912).

damento con alcool dal perbromuro); siamo quindi nelle condizioni migliori perchè il complesso $R\langle\begin{smallmatrix}N\\ |\\ CO\end{smallmatrix}$ si apra per dare origine al complesso $R\langle\begin{smallmatrix}NH\\ COOH\end{smallmatrix}$ e che l'acido così ottenuto si eterifichi. Non è che l'acido si eterifichi per semplice ebullizione con alcool ma si eterifica per ebullizione con alcool in presenza di un eccesso di acido bromidrico, il che è tutt'altra cosa. Le ricerche successive non hanno fatto che confermare tale nostro modo di vedere; infatti scomponendo il perbromuro con carbonato sodico diluito ed ammoniaca diluita e cristallizzando il composto così ottenuto dall'acido bromidrico diluito si ha appunto il bromidrato della base tribromurata:

$$HBr\left(C_{20}H_{21}NBr_2 \, . \, Br\right)\langle\begin{smallmatrix}N\\ |\\ CO\end{smallmatrix} \quad (^4)$$

Inoltre benzoilando in soluzione piridica l'isostricnina si ottiene un derivato benzoilico il che conferma l'esistenza dell'idrossile nell'isostricnina [5]. Ciò è secondo noi, anche in accordo colla presenza di un atomo di idrogeno attivo dimostrato dallo stesso Olivieri Mandalà mediante il reattivo di Grignard [6]. Soltanto l'A. crede che si tratti di un idrogeno imminico anzichè di un idrogeno idrossilico.

Auguriamo all'Egregio collega che possa dimostrare nell'isostricnina la presenza della funzione chetonica ed imminica come egli afferma, lo preghiamo però di lasciarci continuare indisturbati le nostre ricerche il cui campo è perfettamente determinato da quanto abbiamo sinora pubblicato [7].

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Novembre 1923

(3) L'autore dice « acido isostricnico » ma di tale acido non si può parlare, se mai dell'acido $(C_{20}H_{21}NBr_2.Br)\langle\begin{smallmatrix}NH\\ COOH.\end{smallmatrix}$ (4) Rend. accad. Lincei **23**, II, 480 (1914). (5) Rend. accad. Lincei **28**. II, 185 (1919). (6) Vedi anche *R. Ciusa* **50**, II, 53 (1920). (7) Uno di noi (*R. Ciusa*) ha già raccolto un notevole materiale sperimentale e si riserva di pubblicare quanto prima una nota in proposito.

GIUA Michele. — **Sul picrolonato talloso.**

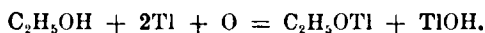
L'acido picrolonico, scoperto da Knorr e da questi applicato nella chimica analitica (1) ha reso preziosi servigi nell'analisi chimica organica, specialmente per la caratterizzazione di molti alcaloidi. È noto che svariate basi organiche formano con l'acido picrolonico composti di addizione, caratteristici per la loro forma cristallina e per il loro netto punto di fusione. La limitata solubilità nei solventi organici di molti picrolonati ha permesso anche a Mattes e Ramstedt (2) di applicare l'acido picrolonico alla determinazione quantitativa di alcuni alcaloidi.

L'acido picrolonico o dinitrofenilmetilpirazolone, nella sua formola di pseudoacinitrocomposto è anche capace di formare dei sali coi metalli, per sostituzione dell'atomo d'idrogeno del pseudoacinitrogruppo. Alcuni picrolonati metallici (NH_4, K, Na, Ba, Mg, Pb) sono stati descritti da allievi di Knorr in varie *Inaug. Diss.* dell'Università di Jena (1892, 1906, 1907, 1909) e negli ultimi mesi J. Kisser (3) ha impiegato l'acido picrolonico per la ricerca isto- e microchimica del calcio.

Occupandomi dello studio di alcuni composti organici del tallio ho osservato che l'acido picrolonico forma coi sali tallosi un magnifico sale colorato in giallo, che si può purificare per cristallizzazione dall'acido acetico glaciale.

In questa breve nota descrivo anche un metodo rapido di preparazione di laboratorio del carbonato talloso, che mi ha permesso di ottenere facilmente detto composto partendo dal tallio metallico. Come è noto, il materiale di partenza per la preparazione del carbonato talloso è quasi sempre il tallio metallico, che dapprima viene trasformato in alcoolato etilico, indi in idrossido e carbonato (4).

La preparazione dell'alcoolato talloso non è però semplice, anzi è piuttosto lunga; il metodo generalmente seguito è quello di Lamy (5) fondato sulla equazione seguente:

$$C_2H_5OH + 2Tl + O = C_2H_5OTl + TlOH.$$

(1) Ber. **30**, 917 (1897); **32**, 732 (1899); **35**, 4473 (1902); **37**, 3527 (1904); **38**. 3130, 3141 (1905); Ann. **301**, 1; **307**, 171; **315**, 101. (2) Z. anal. Chem. **46**, 566 (1907). (3) Mikrochemie **1**, 25 (1923). (4) E' questo il metodo seguito recentemente da *K. Freudenberg* e *G. Utheman* [Ber. **52**, 1519 (1919)] in uno stndio interessante sull'applicazione del tallio nella chimica organica. (5) Ann. Chim. **3**, 373 (1864).

Per ebollizione della miscela di alcoolato e di idrossido con acqua e successiva azione dell'anidride carbonica si ottiene il carbonato talloso. Io ho trovato che sospendendo il tallio metallico, ridotto in lamine sottilissime o in polvere, nell'alcool etilico assoluto o al 95 % (come pure negli alcooli propilico, isobutilico e isoamilico) e facendo gorgogliare nel liquido uua corrente di aria essiccata attraverso il cloruro di calcio, si produce una rapida reazione con separazione del carbonato talloso. Tale reazione avviene più facilmente mantenendo l'alcool ad una temperatura di 30-40°.

La reazione si deve interpretare come dovuta alla formazione, in una prima fase, del miscuglio di alcoolato e di idrossido talloso per azione dell'ossigeno, quindi alla decomposizione del detto miscuglio da parte dell'anidride carbonica contenuta nell'aria. Ho cercato di aumentare il rendimento della reazione facendo gorgogliare nell'alcool una miscela di ossigeno e anidride carbonica (rapporto 3 : 1) come pure facendo passare dapprima nna forte corrente di ossigeno per varii minuti e poi una corrente di anidride carbonica, ma non ho ottenuto risultati migliori di quelli avuti col metodo ora indicato. Col quale metodo, impiegando da uno a due litri di alcool etilico, si possono ottenere in alcune ore da 10 a 15 grammi di carbonato talloso quasi puro.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione del carbonato talloso.

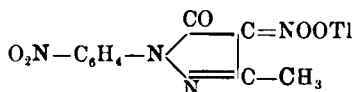
Gr. 20 di tallio metallico del commercio, ridotto in lamine sottili, o meglio in polvere finissima — raspando rapidamente il materiale — si versano in un pallone insieme ad un litro di alcool etilico al 95 % e, aspirando con una pompa ad acqua, si fa passare nel liquido una rapida corrente di aria essiccata attraverso un tubo a cloruro di calcio. Mantenendo il pallone immerso in un bagno ad acqua, alla temperatura di 30-40°, rapidamente il liquido si intorbida ed abbandona una sostanza bianca polverulenta. Dopo circa un'ora si separa il carbonato di tallio formatosi e l'alcool filtrato si aggiunge nello stesso recipiente al tallio metallico inalterato. Abbandonando a sè e a contatto dell'aria l'alcool filtrato, esso si intorbida, diventa lattescente e dopo qualche tempo separa di nuovo del carbonato talloso. Evidentemente, esso trattiene disciolto dell'idrossido talloso o dell'alcoolato, come lascia supporre la seguente determinazione del peso specifico dell'alcool prima e dopo l'esperienza.

Peso specifico dell'alco l prima dell'esperienza : 0,7992 (12°).
» » » dopo l' » : 0,8045 (12°).

Il carbonato talloso ottenuto adoperando l'alcool etilico è assai puro e per il suo impiego non richiede nessuna particolare purificazione: usando invece l'alcool isobutilico e amilico esso assume un colore giallo-bruno, forse a causa delle impurezze contenute spesso in detti alcooli, che esercitano un'azione riducente sull'alcoolato talloso o sull'idrossido formatosi nella prima fase della reazione. E' noto infatti che le stesse soluzioni in cloroformio dell'alcoolato talloso si alterano dopo poco tempo separando una sostanza colorata in rosso-scuro.

Non avendo a disposizione dell'alcool metilico puro non ho potuto studiare la reazione con questo solvente; ciò mi riservo di fare in altra occasione.

Picrolooato talloso.

$$O_2N-C_6H_4-N\langle\begin{matrix}CO-C{=}NOOTl\\ \| \\ N{=}C-CH_3\end{matrix}$$

Si ottiene trattando le soluzioni acquose concentrate, neutre o lievemente acide, dei sali tallosi con una soluzione acquosa o acetica di acido picrolonico.

Un metodo conveniente di preparazione di questo sale consiste nel decomporre una soluzione acquosa di carbonato talloso con un lieve eccesso di acido acetico e aggiungere alla soluzione così ottenuta l'acido picrolonico disciolto nell'acido acetico al 10 %. Lentamente si separa un precipitato colorato in giallo chiaro, pochissimo solubile nell'acqua, solubile a caldo nell'acido acetico glaciale, da cui cristallizza in aghetti raggruppati, che col riscaldamento esplodono sopra 300°.

Per l'analisi la sostanza, cristallizzata dall'acido acetico glaciale, fu mantenuta in essiccatore sopra l'acido solforico fino a peso costante; l'azoto fu determinato col metodo di Dumas, il tallio allo stato di joduro, dopo aver distrutto la sostanza organica coll'acido nitrico fumante col metodo di Gasparini ([6]); la soluzione nitrica fu evaporata quasi a secchezza, indi trattata con una soluzione di acido solforoso e infine neutralizzata con carbonato sodico. Il liquido così ottenuto fu precipitato a caldo con soluzione di joduro di potassio.

trov. %: N 12,12; Tl 43,07.

per $C_{10}H_7O_5N_4Tl$ calc. : 12,0 43,68.

Torino. — Laboratorio di Chimica Organica del R. Politecnico. Novembre 1923.

([6]) Gazz. Chim. ital. 37, II, 437 (1907).

COSTA Domenico. — Sul potere assorbente dell'amido per i gas e sulla sua azione sopra i magnesilderivati. (Nota preliminare).

Allo scopo di stabilire un confronto fra il comportamento del cellulosio e quello dell'amido, ho voluto sottoporre questo carboidrato all'azione di alcuni gas, già sperimentati da B. Oddo sul cellulosio [1], e a quella dei composti organo-magnesiaci, che nel caso del cellulosio, hanno già condotto alla preparazione di un suo magnesilderivato [2].

Per le esperienze che qui riferisco mi servi l'amido di riso del commercio lavato ed asciugato in stufa a 100° fino a peso costante. [3] La determinazione delle ceneri diede 0,155.

Azione dei magnesilderivati sopra l'amido. — Mantenendomi nelle condizioni sperimentali usate precedentemente per il cellulosio, aggiunsi gr. 1,6 di amido a gr. 13,2 di bromuro di magnesio-etile in soluzione eterea ed in ambiente perfettamente esente di umidità.

Analogamente a quanto avviene con il cellulosio si ha sviluppo di gas etano che si manifesta subito con viva effervescenza e dopo 24 ore di reazione, alla temperatura massima di 35°, la soluzione si scolora completamente, mentre l'amido acquista una tinta grigiastra.

Il prodotto che ne risulta, lavato per 2 ore in apparecchio Soxhlet ed asciugato nel vuoto, mantiene il colore grigio. Immerso nell'acqua si scompone immediatamente con leggero crepitio sviluppando odore di etere; acidificando leggermente l'acqua per disciogliere il sale basico di Mg, formatosi, rimane l'amido che, osservato al microscopio presenta la struttura caratteristica sensibilmente alterata; i granuli sono rigonfiati e facilmente schiacciabili esercitando una leggera pressione sul copri oggetti.

Le analisi dello stesso prodotto, ottenuto però da diverse preparazioni, fornirono le seguenti percentuali medie:

Br % 22,63 Mg % 7,98

(1) *B. Oddo*, questa Gazzetta **50**, II, 136 (1920). (2) *D. Costa*, questa Gazz. **52**, II, 362 (1922). (3) Per evitare la formazione di destrine ho iniziato il riscaldamento a 50° aumentando gradatamente la temperatura fino a 100°. Le acque di lavaggio dell'amido così riscaldato, non mi ridussero il liquido di Fahring nè deviarono la luce polarizzata.

Ora per le formule più possibili si ha come % di bromo e di magnesio:

Calc. per $C_6H_9O_5.MgBr$: Br 30,13; Mg 9,16

» » $C_6H_9O_5 . MgBr + O(C_2H_5)_2$: Br 23,55; Mg 7,16

Analogamente quindi a quanto avviene per il cellulosio, il prodotto corrisponderebbe ad un derivato mono-bromo-magnesiaco dell'amido, preso come molecola semplice, che mantiene una molecola di etere di costituzione.

Potere assorbente per i gas. — Per tali esperienze mi sono servito dell'apparecchio di B. Oddo ([1]), solo che sostituii alla buretta graduata, una canna di apparecchio Orsat, graduata anche nel rigonfiamento superiore. Tale modificazione mi permise di leggere assorbimenti maggiori.

a) Acido cloridrico. — Ho eseguito nelle identiche condizioni sperimentali prove di assorbimento sul cellulosio e sull'amido. Ebbi i seguenti risultati:

Cellulosio impiegato gr. 0,4832.

Ore di contatto con HCl gas a temperatura ordinaria e leggera pressione.	60	96	108	120	132
HCl assorbito in cc. calcolato a 0° e 760 mm.	14.58	15,62	16,28	16,24	16.24
HCl % in peso	4,88	5,24	5,45	5,44	5.44

Amido impiegato gr. 0.4245.

Ore di contatto con HCl gas a temperatura ordinaria e leggera pressione.	96	108	120	132
HCl assorbito in cc. calcolato a 0° e 760 mm.	26.64	27.41	27,48	28.18
HCl % in peso	10,26	10,52	10,55	10.82

Da queste esperienze, più volte confermate, si deduce che, a parità di condizioni, dopo circa 100 ore di contatto e leggera pressione,

([1]) L. c.

l'amido assorbe una quantità quasi doppia di gas acido cloridrico di quella assorbita dal cellulosio, però mentre questo carboidrato ad un certo punto non assorbe più gas e fornisce il prodotto, già descritto da B. Oddo [5], della formula $(C_6H_{10}O_5) + HCl$, l'amido continua ad assorbire acido cloridrico, trasformandosi lentamente in una sostanza nera perfettamente solubile nell'acqua.

La seguente tabella riassume l'andamento dell'assorbimento finchè può essere calcolato con l'apparecchio usato fino ad ora per tali esperienze. Si osserva che in primo tempo l'assorbimento è forte, anzi nelle prime ore avviene con avidità. mentre dopo il quarto giorno, quando incomincia la trasformazione dei caratteri fisici dell'amido, l'assorbimento procede con molta lentezza.

Sostanza impiegata gr. 0,4245.

Ore di contatto	Assorbimento in cc. calcolato a 0° e 760 mm.	Assorbimento in gr.	HCl % in peso
36	23,38	0,0381094	8,97
96	26,64	0.0434232	10,26
108	27,41	0,0446783	10,52
120	27,48	0,0447924	10,55
132	28,18	0,0459334	10,82
158	29,28	0,0477264	11,24
254	32,99	0,0537737	12,66
314	34.46	0.0561698	13,24
396	36.73	0,0598699	14,10
468	38,23	0,0623149	14.67
576	40,77	0,0664551	15,65
672	43,75	0,0713125	16,79
792	48.35	0,0787616	18,55

[5] *B. Oddo*, questa Gazzetta **30**, II, 138 (1920),

Dopo la 792ª ora ho dovuto interrompere l'esperienza giacchè l'apparecchio non poteva segnare un assorbimento maggiore. Risultati concreti dell'azione dell'acido cloridrico secco sul cellulosio e sull'amido riferirò in un mio prossimo lavoro.

b) Ammoniaca — L'amido assorbe l'ammoniaca gassosa e secca con avidità. L'assorbimento è completo dopo circa 24 ore di contatto sotto leggera pressione.

L'amido che ha assorbito l'ammoniaca non cambia sensibilmente i caratteri fisici e la struttura microscopica. Sottoponendo il prodotto a rarefazione per 24 ore non perde il gas assorbito; esposto all'aria, libera ammoniaca.

Prova	Sostanza impiegata	Assorbimento in Vol. cc. a 0° e 760 mm.	Assorbimento in gr.	Trovato °/₀ in peso	Media
I	0,2273	25,34	0,0195	8,58	
II	0,1563	19,04	0,01467	9,39	
III	0,3824	42,83	0,03301	8,63	8,94
IV	0,2064	24,74	0,01906	9,23	

Calcolato per $C_6H_{10}O_5 + NH_3$: NH_3 °/₀ = 9,49

c) Anidride solforosa. — L'anidride solforosa non altera visibilmente i caratteri dell'amido. L'assorbimento è completo dopo circa 100 ore di contatto sotto leggera pressione.

Prova	Sostanza impiegata	Assorbimento in Vol. cc. a 0° e 760 mm.	Assorbimento in gr.	Trovato °/₀ in peso	Media
I	0,2541	7,89	0,02256	8,88	9,05
II	0,3382	10,91	0,031202	9,22	

Calcolato per $(C_6H_{10}O_5)_4 + SO_2$: SO_2 °/₀ = 8,99

d) Anidride carbonica. — Assorbimento dopo circa 48 ore di contatto a leggera pressione.

Prova	Sostanza impiegata	Assorbimento in Voi. cc. a 0° e 760 mm.	Assorbimento in gr.	Trovato °/₀ in peso	Media
I	0,5108	1,788	0,0035348	0,68	0,675
II	1,5577	5,281	0,0104405	0,67	

Riferendo dunque ai dati fissati da B. Oddo per il potere assorbente del cellulosio, i risultati da me ottenuti, nelle identiche condizioni sperimentali, per l'amido, si rileva come, per i gas cimentati, questo carboidrato abbia un potere assorbente più volte maggiore di quello del cellulosio.

Gas impiegato	Assorbimento °/₀ in peso	
	Cellulosio	Amido
Acido cloridrico	5,32	oltre 18,55
Ammoniaca	2,56	8,94
Anidride solforosa	1,40	9.05
Anidride carbonica	0,045	0,675
Ossigeno	—	0,065
Idrogeno	—	—

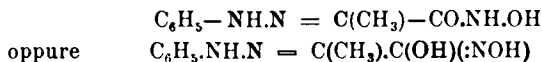
Mentre l'acido cloridrico altera sostanzialmente la molecola dell'amido (anche quella del cellulosio, ma con molta minore energia e più lentezza), l'anidride solforosa e l'ammoniaca vengono assorbite in proporzioni molto vicine a quelle corrispondenti ad una molecola di questi gas per una molecola semplice di amido.

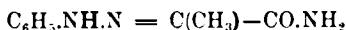
Trieste. — Laboratorio chimico merciologico del Museo Commerciale. Dicembre 1923.

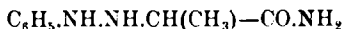
GASTALDI C. — Sopra la riduzione del fenilidrazone dell'acido piruvilidrossammico. (Nota V) [1].

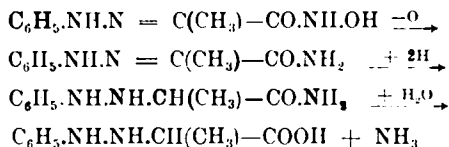
In una Nota precedente [2] ho detto che riducendo il fenilidrazone dell'acido piruvilidrossammico

$$C_6H_5-NH.N = C(CH_3)-CO.NH.OH$$

oppure $$C_6H_5.NH.N = C(CH_3).C(OH)(:NOH)$$

con amalgama di sodio a 0°, risultano due sostanze fusibili l'una a 144° e l'altra a 124°. Questi composti che ora ho identificato sono rispettivamente l'ammide del fenilidrazone dell'acido piruvico

$$C_6H_5.NH.N = C(CH_3)-CO.NH_2$$

(p. f. 144°) e l'ammide dell'acido α(β-fenilidrazido)-propionico

$$C_6H_5.NH.NH.CH(CH_3)-CO.NH_2$$

(p. f. 124°); e rappresentano i prodotti intermedi nella formazione dell'acido α(β-fenilidrazido)-propionico dal fenilidrazone dell'acido piruvilidrossamico:

$$C_6H_5.NH.N = C(CH_3)-CO.NH.OH \xrightarrow{-O}$$
$$C_6H_5.NH.N = C(CH_3)-CO.NH_2 \xrightarrow{+2H}$$
$$C_6H_5.NH.NH.CH(CH_3)-CO.NH_2 \xrightarrow{+H_2O}$$
$$C_6H_5.NH.NH.CH(CH_3)-COOH + NH_3$$

Resta così interpretata la formazione dell'acido α(β-fenilidrazido)-propionico dal fenilidrazone dell'acido piruvilidrossammico e confermata l'esattezza della formula di struttura del fenilidrazone dell'acido piruvilidrossammico.

Riduzione del fenilidrazone dell'acido piruvilidrossammico.

Ritengo opportuno ripetere le condizioni in cui si deve operare, cercando di meglio precisarle, perchè l'andamento della reazione dipende, in questo caso, in modo particolare dalla temperatura.

[1] Nota 1ª questa Gazzetta **51**, I, 263 (1921); 2ª **52**, I, 307; 3ª **53**, 635 (1923); 4ª **53**, 629 (1923). [2] Questa Gazzetta **53**, 611 (1923).

Una soluzione ben raffreddata di gr. 10 di fenilidrazone dell'acido piruvilidrossammico in 120 cc. di idrossido di sodio al 2,5 %, si versa sopra gr. 400 di amalgama di sodio al 3 %, il tutto si immerge nel ghiaccio. Dopo un paio di ore si raccoglie alla superficie del liquido una sostanza vischiosa di colore leggermente bruno, che separata si spreme e si tratta con 20 cc. di etere. Immediatamente si trasforma in una polvere incolora, amorfa, che si raccoglie e si cristallizza dall'acqua. Si ottiene così il composto in prismi incolori fusibili a 124°. E' l'ammide dell'acido α(β-fenilidrazido)-propionico

$$C_6H_5.NH.NH.CH.(CH_3)—CO.NH_2$$

già nota e descritta da A. Reisert ([3]) e W. v. Miller e J. Plöchl ([4]).

trov. %: C 60,45; N 23,58.

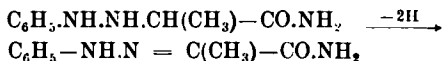
per $C_9H_{13}ON_3$ calc. : 60,30 23,50.

Se si decanta il liquido alcalino dal mercurio, si acidifica con acido cloridrico e si aggiunge una soluzione di acido picrico si separa il picrato dell'ammide del fenilidrazone dell'acido piruvico, in fiocchi rosso mattone, il quale trattato come idrossido di sodio diluito fornisce l'ammide del fenilidrazone dell'acido piruvico $C_6H_5.NH.N = C(CH_3).CO.NH_2$; cristallizzata dall'acqua si ottiene in laminette bianchissime con riflessi madreperlacei fusibili a 144°.

trov. %: N 23,65.

per $C_9H_{11}ON_3$ calc. : 23,73.

Questo composto non è noto, la sua formula di struttura risulta confermata dal fatto che l'ho anche ottenuto deidrogenando l'ammide dell'acido α(β-fenilidrazido)-propionico con una soluzione di ditartratocupri-sodico-potassico alla concentrazione che si suole impiegare nella preparazione del liquido di Fehling:

$$C_6H_5.NH.NH.CH(CH_3)-CO.NH_2 \xrightarrow{-2H}$$
$$C_6H_5-NH.N = C(CH_3)-CO.NH_2$$

Basta infatti trattare la soluzione acquosa e fredda dell'ammide dell'acido α(β-fenilidrazido)-propionico con alcuni cc. di liquido di Fehling, perchè si separi subito, assieme all'idrossido ramoso, l'ammide del fenilidrazone dell'acido piruvico; riscaldando la miscela, l'ammide passa in soluzione, perciò la si può separare assai facilmente dall'ossidulo di rame. Per raffreddamento del liquido si ottiene in laminette incolori fusibili a 144° e aventi le proprietà sopra riferite.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Dicembre 1923.

([3]) Ber. 17, 1454 (1884). ([4]) Ber. 25, 2061 (1892).

GASTALDI C. — Derivati dell'acido piruvilidrossammico. (Nota VI).

Nella letteratura chimica si trovano descritti due derivati dell'acido piruvilidrossammico

$$CH_3.CO.CO.NH.OH \text{ oppure } CH_3.CO.C(OH)(=NOH)$$

il fenilidrazone $C_6H_5.NH.N=C(CH_3)-CO.NH.OH$ ottenuto da Pickard [1] per azione dell'idrossilammina sull'estere etilico del fenilidrazone dell'acido piruvico e l'ossima $CH_3.C(=NOH).CO.NH.OH$ preparata da Whiterley [2] per azione dell'idrossilammina sull'estere etilico dell'acido piruvico.

D'altra parte il fenilidrazone e l'ossima dell'acido piruvilidrossammico da me ottenuti per azione della fenilidrazina [3] e della idrossilammina sul composto bisolfitico dell'acido piruvilidrossammico

$$CH_3.C(OSO_2Na)(OH)-CO.NH.OH$$

hanno punti di fusione diversi, come risulta dai seguenti dati:

Pickard	Gastaldi
Fenilidrazone	
$C_6H_5.NH.N=C(CH_3).CO.NH.OH$	$C_6H_5.NH.-N=C(CH_3).CO.NH.OH$
pf. 148°	pf. 178°-179°
Acetilderivato	
$C_6H_5.NH.N=C(CH_3).CO.NH.O.CO.CH_3$	$C_6H_5.NH.N=C(CH_3).CO.NH.O.CO.CH_3$
p. f. 113°	p. f. 142°
Whiterley	
Ossima	
$CH_3.C(=NOH).CO.NH.OH$	$CH_3.C(=NOH)-CO.NH.OH$
pf. 143°	pf. 161°

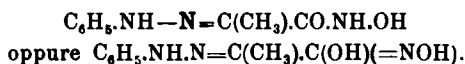
Per proseguire nelle mie ricerche era necessario stabilire la causa della differenza dei punti di fusione, perciò ho preparato i due composti in discussione seguendo le indicazioni fornite dagli autori su riferiti.

[1] J. chem. soc. **81, 1573** (1902). [2] J. chem. soc. **77, 1046 (1900).** [3] Questa Gazzetta **53,** 640 (1923).

Il fenilidrazone dell'acido piruvilidrossammico ottenuto secondo le prescrizioni di Pickard fonde a 178 179°; l'ossima preparata secondo i dati di Whiterley fonde a 161°, entrambi in perfettissimo accordo coi risultati delle mie esperienze ([4]).

In questa Nota descrivo altri derivanti dell'acido piruvilidrossammico che ho preparati per studiarne la trasformazione in composti triazolici.

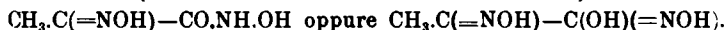
Fenilidrazone dell'acido piruvilidrossammico

$$C_6H_5.NH-N=C(CH_3).CO.NH.OH$$
$$\text{oppure } C_6H_5.NH.N=C(CH_3).C(OH)(=NOH).$$

Si forma anche seguendo le indicazioni di Pickard ([5]) però per avere un rendimento migliore conviene prepararlo nel modo seguente.

PREPARAZIONE. — A gr. 5 di estere etilico del fenilidrazone dell'acido piruvico ([6]) $C_6H_5.NH.N=C(CH_3)-COOC_2H_5$ finemente polverizzato si aggiungono gr. 1 di idrossilammina sciolta in 50 cc. di alcool assoluto poi gr. 1 di etilato sodico sciolto in 30 cc. di alcool assoluto. Dopo pochi minuti comincia a separarsi il sale sodico del fenilidrazone dell'acido piruvilidrossammico cristallizzato e puro. Rend. quantitativo. Decomponendo il sale sodico con una soluzione diluita di acido acetico si ottiene il rispettivo acido idrossammico il quale cristallizzato dal benzene si presenta in aghi incolori fusibili, dopo essicazione a 100°, a 178-179° conforme a quanto io avevo riferito.

Ossima dell'acido piruvilidrossammico

(acido α-ossimino-acetilformidrossammico)

$$CH_3.C(=NOH)-CO.NH.OH \text{ oppure } CH_3.C(=NOH)-C(OH)(=NOH).$$

Risulta per azione dell'idrossilammina sul composto bisolfitico dell'acido piruvilidrossammico.

PREPARAZIONE. — Ad una soluzione di gr. 8 di composto bisolfitico in 20 cc. di acqua si aggiungono gr. 2,5 di cloridrato di idrossi-

([4]) A questo proposito ritengo opportuno osservare che l'ossima dell'acido piruvilidrossammico io l'ho cristallizzata dall'acqua mentre *Whiterley* dice di averla cristallizzata dall'etere; in questo caso si potrebbe quindi attribuire la differenza dei punti di fusione ad una trasformazione della forma labile dell'ossima (p. f. 143°) nella forma stabile (p. f. 161°) dovuta all'azione del solvente e della temperatura. Quest'isomerizzazione, che non si può escludere, non è stata da me osservata.
([5]) Loc. cit. ([6]) L'estere etilico del fenilidrazone dell'acido piruvico l'ho preparato secondo le indicazioni di *E. Fischer*, Ber. **16**, 2243 (1888).

lammina e gr. 5 di acetato sodico cristallizzato sciolti in 50 cc. di acido acetico al 25 %; la miscela si riscalda poi per 6-7 ore a 40-50°. Dopo raffreddamento si aggiunge una soluzione satura e fredda di acetato di rame; il sale di rame dell'acido idrossammico che si separa in lamine esilissime verde-oliva con riflessi metallici si raccoglie alla pompa, si lava con una soluzione diluita di cloruro sodico infine si decompone con pochi cc. di acido solforico al 20 %. La soluzione così ottenuta si estrae otto volte con 150-160 cc. di etere, il solvente si distilla e il residuo si cristallizza sciogliendolo a caldo in pochi cc. di acqua. L'ossima dell'acido piruvilidrossammico si ottiene così in aghi bianchissimi foggiati a piuma fusibili a 161° con decomposizione.

trov. % : N 23,47.

per $C_3H_6O_3N_2$ calc. : 23,70.

La soluzione acquosa dell'ossima trattata con una soluzione acquosa di acetato di nichel si colora in rosso-cupo. La sostanza si scioglie nei carbonati dei metalli alcalini e la soluzione acidificata fornisce l'ossima inalterata.

L'ossima dell'acido piruvilidrossammico preparata seguendo le indicazioni di Whiterley e cristallizzata dall'acqua fonde a 161°; la miscela delle sostanze ottenute coi due procedimenti menzionati fonde esattamente a 161° con decomposizione,

Semicarbazone dell'acido piruvilidrossammico

$$CH_3.C(=N.NH.CONH_2).CO.NH.OH.H_2O$$

oppure $CH_3.C(=N.NH.CO.NH_2)-C(OH)(=NOH).H_2O$

Si separa cristallizzato con rendimento pressochè teorico trattando la soluzione acquosa del composto bisolfitico con cloridrato di semicarbazide in presenza o di acido acetico e acetato sodico oppure di acido cloridrico.

Preparazione. — Gr. 5 di composto bisolfitico sciolti in 15 cc. di acqua, gr. 3 di cloridrato di semicarbazide sciolti in 15 cc. di acqua poi 10 cc. di acido cloridrico d = 1,19. La miscela si riscalda 6-7 ore a 30-35°. Il semicarbazone si separa in aghetti bianchissimi. Rendimento 2,5.

Oppure: gr. 5 di composto bisolfitico sciolti in 15 cc. di acqua, gr. 3 di cloridrato di semicarbazide in 15 cc. di acqua poi gr. 3 di acetato sodico cristallizzato e cc. 15 di acido acetico glaciale. La miscela si riscalda 6-7 ore a 30-35°. Il semicarbazone si separa in prismetti incolori. Rend. 2,4. Cristallizzato dall'acqua si ottiene in aghetti

incolori fusibili a 200° con decomposizione. Per le analisi venne disidratato a 100° fino a peso costante.

trov. °/₀ : C 30.10; H 5,15; N 34,92

per $C_4H_8O_3N_4$ calc. : 30,— 5,— 35,—

E' facilmente solubile a caldo nell'acqua, pressochè insolubile anche a caldo in etere di petrolio, etere, ligroina, solfuro di carbonio. Si scioglie nell'idrossido di ammonio e nelle soluzioni acquose dei carbonati e degli idrossidi dei metalli alcalini dando delle soluzioni leggermente giallognole dalle quali acidificando riprecipita inalterato. La soinzione acquosa e fredda non precipita con nitrato di argento ammoniacale e, riscaldando si ottiene un bellissimo specchio d'argento. La soluzione in idrossido di ammonio diluito dà con cloruro di calcio un precipitato gelatinoso, compatto, trasparente. La soluzione acquosa della sostanza con cloruro ferrico dà un'intensa colorazione rosso-violacea.

Acetilderivato CH_3—C(=N.NH.CO.NH_2) - CO.NH.OCO.CH_3
oppure CH_3.C(=N.NH.CO.NH_2)—C(OH)(=NO.CO.CH_3).

Si ottiene per azione dell'anidride acetica sul semicarbazone dell'acido idrossammico in presenza di acetato sodico anidro. Cristallizzato dall'acqua si presenta in prismetti incolori fusibili a 170° con decomposizione.

trov. °/₀ : N 27,81.

per $C_6H_{10}O_4N_4$ calc. : 27,70.

Tiosemicarbazone dell'acido piruvilidrossammico

3CH_3.C(=N.NH.CS.NH_2).CO.NH.OH.2H_2O
oppure 3CH_3.C(=N.NH.CS.NH_2)—C(OH)(=NOH).2H_2O.

Si forma per azione della tiosemicarbazide sul composto bisolfitico dell'acido pirnvilidrossammico.

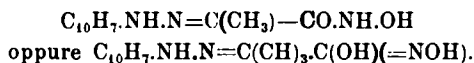
Preparazione. — Ad una soluzione di gr. 6 di composto bisolfitico in 10 cc. di acqua si aggiungono 5 cc. di acido acetico glaciale poi una soluzione bollente di gr. 1,8 di tiosemicarbazide in 10 cc. di acqua. Dopo mezz'ora comincia a separarsi il prodotto della reazione, cristallizzato e puro. Rend. gr. 3,2. Cristallizzato dall'acqua si ottiene in romboedri incolori fusibili a 185° con decomposizione. Per le analisi venne disidrato in stufa a 100° fino a peso costante.

trov. °/₀ : C 27,34; H 4,60; N 31,85; S 18,29.

per $C_4H_8O_2N_4S$ calc. : 27,28 4,54 31,82 18,18.

E' facilmente solubile a caldo nell'acqua, pressochè insolubile anche a caldo in etere, benzene, cloroformio, ligroina, si scioglie negli idrossidi e nei carbonati dei metalli alcalini e nell'idrossido di ammonio dando delle soluzioni pressochè incolore dalle quali acidificando riprecipita inalterato. Riduce a caldo la soluzione di nitrato di argento ammoniacale con formazione dello specchio di argento. La soluzione acquosa con cloruro ferrico si colora in rosso-violaceo.

β-naftilidrazone dell'acido piravilidrossammico

$$C_{10}H_7.NH.N{=}C(CH_3){-}CO.NH.OH$$
oppure $C_{10}H_7.NH.N{=}C(CH)_3.C(OH)({=}NOH)$.

Si ottiene con ottimo rendimento allo stato puro e cristallizzato trattando il composto bisolfitico dell'acido piruvilidrossammico con la β-naftilidrazina.

Preparazione. — A gr. 10 di composto bisolfitico sciolti in 40 cc. di acqua si aggiunge una soluzione bollente di gr. 9 di β-naftilidrazina in 160 cc. di acido acetico al 30 %.

Dopo pochi minuti si separa il prodotto della reazione in laminette aranciate splendenti. Si raccoglie alla pompa e si lava bene con acqua. Rend. gr. 9. Cristallizzato dal benzene si ottiene in esilissimi aghi fusibili a 182° con decomposizione.

trov. % : N 17,15.
per $C_{13}H_{13}O_2N_3$ calc. : 17,30.

E' discretamente solubile a freddo e molto a caldo nell'alcool, insolubile a freddo e pochissimo solubile a caldo nel benzene e nella ligroina. Si scioglie negli idrossidi dei metalli alcalini e dalle soluzioni riprecipita inalterato acidificando. La soluzione alcoolica del composto per aggiunta di alcune goccie di soluzione acquosa di cloruro ferrico si colora in verde-scuro. Si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione gialla intensa.

Sale sodico $C_{13}H_{12}O_2N_3Na$.

Si separa subito sotto forma di prismetti rosso-marron aggiungendo una soluzione di etilato sodico nell'alcool assoluto alla soluzione dell'acido idrossammico nell'alcool assoluto. Riscaldato si decompone con violenza.

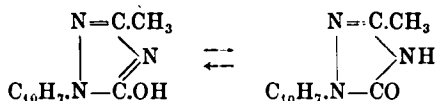
trov. % : Na 8,44.
per $C_{13}H_{12}O_2N_3Na$ calc. : 8,54.

Acetilderivato $C_{10}H_7.NH.N{=}C(CH_3).CO.NH.O.CO.CH_3$
oppure $C_{10}H_7.NH.N{=}C(CH_3).C(OH)(=NO.CO.CH_3)$.

Si ottiene facilmente trattando l'acido idrossammico con anidride acetica, ma si prepara con rendimento teorico trattando il sale sodico sospeso in benzene con la quantità necessaria di cloruro di acetile. Cristallizzato dal benzene si ottiene in prismi aranciati fusibili a 147-148° con decomposizione.

trov. %: N 14,42.
per $C_{15}H_{15}O_3N_3$ calc. : 14,70.

1-β-naftil-3-metil-5-ossi-1,2,4-triazolo.

$$\begin{array}{l} N{=}C.CH_3 \\ \vert \quad \rangle N \\ C_{10}H_7.N{-}C.OH \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} N{=}C.CH_3 \\ \vert \quad \rangle NH \\ C_{10}H_7.N{-}CO \end{array}$$

Si forma fondendo l'acetilderivato del β-naftilidrazone dell'acido piruvilidrossammico.

Preparazione. — Gr. 2 di sostanza si riscaldano con bagno ad olio alla temperatura di fusione. Ha luogo una reazione vivacissima e si svolge acido acetico. Il prodotto della reazione si scioglie in idrossido di sodio diluito e si riprecipita con acido acetico. Si ripete l'operazione due volte poi il prodotto si cristallizza dall'alcool. Prismetti giallo-bruni fusibili a 199°.

trov. %: N 18,47.
per $C_{13}H_{11}ON_3$ calc. : 18,70.

1-β-naftil-3,5-dimetil-1,2,4-triazolo

$$\begin{array}{l} N{=}C.CH_3 \\ \vert \quad \rangle N \\ C_{10}H_7.N{-}C.CH_3 \end{array}$$

Risulta riscaldando con anidride acetica il β-naftilidrazone dell'acido piruvilidrossammico.

Preparazione. — A gr. 6,5 di acido idrossammico si aggiungono 20 cc. di anidride acetica, la miscela si riscalda a fuoco diretto. Raggiunta la temperatura di ebollizione del miscuglio e appena s'inizia lo svolgimento gassoso si cessa di riscaldare. Si ha così uno svolgimento

regolare di anidride carbonica che può anche diventare tumultuoso se si è ecceduto nel riscaldamento. Finita la reazione e quando il liquido è ben raffreddato si aggiunge dell'acqua e alcuni cc. di acido cloridrico diluito, poi dopo un paio di giorni si filtra, si alcalinizza il liquido con carbonato sodico, si estrae con etere il triazolo separatisi, e. dopo eliminazione del solvente si fraziona il residuo a pressione ridotta. A 14 mm. e alla temperatura di circa 200° passa un liquido leggermente colorato in giallo che solidifica nel collettore. La sostanza cristallizzata dall'etere si presenta in prismetti giallognoli fusibili a 105-106°.

trov. %: N 18,86.
per $C_{14}H_{13}N_3$ calc. : 18,80.

Cloridrato $C_{14}H_{13}N_3.HCl$.

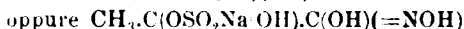
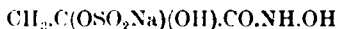
Si separa trattando la soluzione eterea del triazolo con soluzione eterea di acido cloridrico. Cristallizzato dall'alcool si ottiene in prismetti fusibili a 257°.

trov. %: Cl 13,50.
per $C_{14}H_{13}N_3HCl$ calc. : 13,68.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Dicembre 1923.

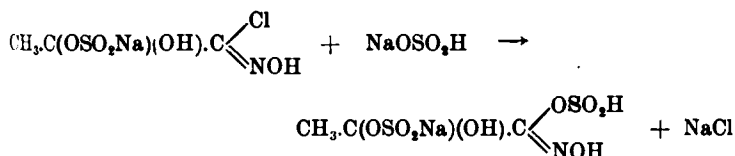
GASTALDI C. — Sopra l'azione del bisolfito sodico sui cloruri degli acidi idrossimmici. (Nota VII).

Come ho riferito in una Nota precedente (¹), trattando il cloruro dell'acido piruvilidrossimmico (cloruro dell'acido acetilformidrossimmico, α cloro-α-isonitrisoacetone) $CH_3.CO.C.(Cl)(=NOH)$ con bisolfito sodico risulta il composto bisolfitico dell'acido piruvilidrossammico

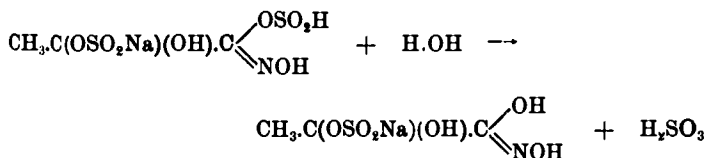
$$CH_3.C(OSO_2Na)(OH).CO.NH.OH$$
oppure $$CH_3.C(OSO_2Na\ OH).C(OH)(=NOH)$$

(¹) Questa Gazzetta 53. 636 (1923).

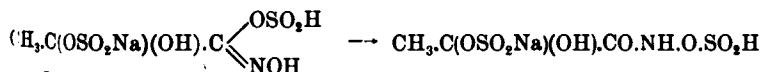
La reazione certamente si svolge come io ho già ammesso, cioè il bisolfito sodico reagendo sul cloruro dell'acido piruvilidrossimmico con formula di struttura simmetrica, dà origine in un primo tempo ad una anidride mista ed a cloruro sodico :

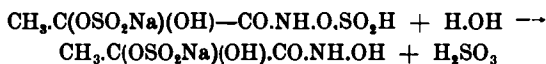
$$CH_3.C(OSO_2Na)(OH).C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown NOH\end{matrix} + NaOSO_2H \rightarrow$$

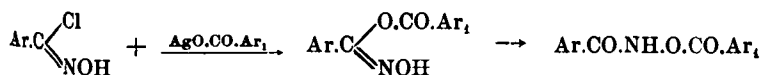
$$CH_3.C(OSO_2Na)(OH).C\begin{matrix}\diagup OSO_2H \\ \diagdown NOH\end{matrix} + NaCl$$

E' assai probabile che dalla scissione dell'anidride mista risultino direttamente, in una seconda fase, l'acido piruvilidrossammico e l'acido solforoso:

$$CH_3.C(OSO_2Na)(OH).C\begin{matrix}\diagup OSO_2H \\ \diagdown NOH\end{matrix} + H.OH \rightarrow$$

$$CH_3.C(OSO_2Na)(OH).C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NOH\end{matrix} + H_2SO_3$$

quantunque non sia da escludersi che l'anidride mista si isomerizzi prima in questo modo :

$$CH_3.C(OSO_2Na)(OH).C\begin{matrix}\diagup OSO_2H \\ \diagdown NOH\end{matrix} \rightarrow CH_3.C(OSO_2Na)(OH).CO.NH.O.SO_2H$$

e che l'acido idrossammico provenga dalla scissione di quest'ultimo composto :

$$CH_3.C(OSO_2Na)(OH){-}CO.NH.O.SO_2H + H.OH \rightarrow$$
$$CH_3.C(OSO_2Na)(OH).CO.NH.OH + H_2SO_3$$

Sostanzialmente il processo riferito è analogo a quello col quale A. Werner ([2]) ottenne, dal cloruro dell'acido benzidrossimmico, e derivati, per azione dal benzoato d'argento e derivati, gli acetilderivati dell'acido benzidrossammico

$$Ar.C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown NOH\end{matrix} + \xrightarrow{AgO.CO.Ar_1} Ar.C\begin{matrix}\diagup O.CO.Ar_1 \\ \diagdown NOH\end{matrix} \rightarrow Ar.CO.NH.O.CO.Ar_1$$

([2]) Ber. **27**, 2198 (1894); Ber. **32**. 1654 (1899).

solamente il reattivo diverso e le diverse condizioni di esperienza permettono che la reazione, nel mio caso, si svolga solo nel senso della formazione dell'acido idrossammico, ottenendosi così il composto bisolfitico dell'acido piruvilidrossammico con ottima rendita e allo stato puro.

La facilità con la quale il bisolfito sodico reagisce col cloruro dell'acido piruvilidrossimmico faceva supporre che fosse il reattivo adatto per le reazioni di questo tipo, ed induceva ad estenderne l'impiego specialmente per la preparazione di acidi idrossammici non noti e che probabilmente non si ottengono coi comuni metodi di preparazione. In particolare modo interessava, perchè strettamente collegato con le mie ricerche e con altri processi sintetici importanti, la preparazione dell'acido benzoilformidrossammico.

Effettivamente col nuovo metodo ho potuto facilmente sostituire in alcuni cloruri degli acidi idrossimmici, e derivati, l'atomo di cloro con l'ossidride; così ho potuto preparare facilmente:

1) L'acido piruvilidrossammico $CH_3.C(OSO_2Na)(OH).CO.NH.OH$	dal cloruro dell'acido piruvilidrossimmico $CH_3.CO.C(Cl)(=NOH)$
2) L'ossima dell'acido piruvilidrossammico $CH.C(=NOH).CO.NH.OH$	dall'ossima del cloruro dell'acido piruvilidrossimmico $CH_3.C(=NOH).C.(Cl)(=NOH)$
3) L'acido benzoilformidrossammico $C_6H_5.CO.CO.NH.OH$	dal cloruro dell'acido benzoilformidrossimmico $C_6H_5.CO.C(Cl)(=NOH)$
4) L'ossima dell'acido benzoilformidrossammico $C_6H_5.C(=NOH)—CO.NH.OH$	dall'ossima del cloruro dell'acido benzoilformidrossimmico $C_6H_5.C(=NOH).C(Cl)(=NOH)$.

Nel caso dell'acido piruvilidrossammico questo risulta, come ho già riferito, sotto forma del suo composto bisolfitico, negli altri casi sopraelencati l'acido idrossammico o il suo derivato risultano allo stato libero.

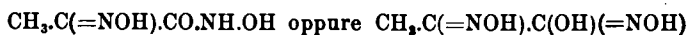
Preparazione degli acidi idrossammici. — Le condizioni di esperienza che riguardano la preparazione dell'acido piruvilidrossammico sono state riferite (3). In generale, riferendomi ai casi da me esaminati, quando il cloruro dell'acido idrossimmico è solubile in acqua, la

(3) Questa Gazzetta 53. 638 (1923).

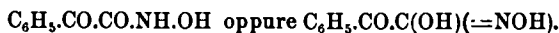
reazione tra questo e il bisolfito sodico avviene senza difficoltà; quando invece il cloruro dell'acido idrossimmico è poco o affatto solubile in acqua, allora lo si scioglie nell'alcool e poi si aggiunge la soluzione bisolfitica in eccesso rispetto al quantitativo necessario.

In ogni modo, con una prova preliminare, ci si rende subito edotti dell'andamento della reazione, perchè è sempre facile controllare approssimativamente la quantità dell'acido idrossammico formatosi dall'intensità della reazione cromatica che risulta, trattando qualche goccia della miscela reagente, con cloruro ferrico diluito. Gli acidi idrossammici si isolano poi sotto forma dei rispettivi sali di rame, i quali sono generalmente pochissimo solubili, specialmente se si evita di aggiungere un eccesso di acetato di rame e se la precipitazione avviene in presenza di cloruro sodico.

Ossima dell'acido piruvilidrossammico (ossima dell'acido acetilformidrossammico)

$$CH_3.C(=NOH).CO.NH.OH \text{ oppure } CH_3.C(=NOH).C(OH)(=NOH)$$

Preparazione. — Ad una soluzione di gr. 7 di ossima dal cloruro dell'acido piruvilidrossimmico $CH_3.C(=NOH).C(Cl)(=NOH)$ in 25 cc. di alcool riscaldata a 35-40° si aggiungono 20-30 cc. di soluzione di bisolfito sodico al 40 % satura di acido solforoso. La miscela si lascia alla temperatura ambiente fino a che diluendo con l'acqua si ottenga una soluzione limpida; generalmente sono sufficienti 24 ore. Poi si diluisce con l'egual volume di acqua, si aggiunge una soluzione satura e fredda di acetato di rame e alcuni grammi di cloruro sodico. Il sale di rame si separa subito in laminette verde-oliva con riflessi metallici. Si raccoglie, si lava con una soluzione di cloruro sodico, si decompone con alcuni cc. di acido solforico al 20 % ed infine si estrae otto volte con 170-180° cc. di etere. Il residuo che si ottiene distillando il solvente si cristallizza dall'acqua. L'ossima dell'acido piruvilidrossammico si separa in esili aghi foggiati a piuma fusibili a 161° come ho già riferito nella Nota precedente. Rend. gr. 1,5.

Acido benzoilformidrossammico

$$C_6H_5.CO.CO.NH.OH \text{ oppure } C_6H_5.CO.C(OH)(=NOH).$$

Preparazione. — A gr. 10 di cloruro dell'acido benzoilformidrossimmico (α-cloro-α-isonitrosoacetofenone) $C_6H_5.CO.C(Cl)(=NOH)$ finemente polverizzato si aggiungono 50 cc. di soluzione bisolfitica al 40

per cento satura di acido solforoso. Il tutto si riscalda per 3 ore a 35-40° agitando di quando in quando. In queste condizioni il cloruro dell'acido passa quasi completamente in soluzione. Si lascia un paio di giorni alla temperatura ambiente, si filtra per separare l'acido benzoico formatosi, si fa passare attraverso il liquido una corrente di aria per eliminare l'eccesso di acido solforoso e dopo aver aggiunto gr. 5-6 di acetato sodico e gr. 5-6 di cloruro sodico si tratta con una soluzione satura e fredda di acetato di rame. Il sale di rame dell'acido benzoilformidrossammico si separa subito in fiocchi verdi; si raccoglie alla pompa, si lava prima con una soluzione di cloruro sodico, poi con acqua ed ancora umido si decompone con pochi cc. di soluzione ben raffreddata di acido solforico al 20 %. La soluzione ottenuta si estrae due volte con etere ed il solvente si elimina a pressione ridotta alla temperatura ambiente.

Si ottiene così l'acido benzoilformidrossammico in prismi incolori stabili all'aria e alla luce. Rend. gr. 2. Cristallizzato dal benzene si ottiene in laminette leggerissimamente colorate in rosa, fusibili a 117° con decomposizione.

trov. %: N 8,42.

per $C_8H_7O_3N$ calc. : 8.50.

E' discretamente solubile a freddo e molto a caldo nell'acqua, facilmente solubile a freddo nell'etere e nell'alcool, insolubile a freddo e discretamente a caldo nel benzene. La sua soluzione acquosa concentrata dà con cloruro ferrico un precipitato rosso solubile in un eccesso di reattivo con colorazione rosso-cupo. Riduce a caldo e solamente dopo prolungato riscaldamento la soluzione ammoniacale di nitrato d'argento.

Forma-α-dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico [1]

$C_6H_5.C(=NOH).CO.NH.OH$ oppure $C_6H_5.C(=NOH).C(OH)(=NOH)$.

Si ottiene in prismetti incolori trattando la soluzione acquosa e piuttosto concentrata dell'acido idrossammico con la quantità teorica di idrossilammina in presenza di acetato sodico. Cristallizzata dall'acqua si presenta in prismetti incolori fusibili a 177° con decomposizione.

[1] Colle lettere α e β intendo distinguere le due forme dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico che differiscono per il punto di fusione e perchè danno sali di nichel aventi proprietà diverse.

trov. °/₀: N 15,49.

per $C_8H_8O_3N_2$ calc. : 15,50.

La soluzione acquosa dell'ossima si colora in rosso cupo per aggiunta di cloruro ferrico, con acetato di nichel in presenza di idrossido d'ammonio dà un precipitato verdastro solubile in acido acetico diluito, con acetato di rame dà un precipitato verde scuro.

Fenilidrazone dell'acido benzoilformidrossammico

$C_6H_5.C(=N.NH.C_6H_5).CO.NH.OH$

oppure $C_6H_5.C(=N.NH.C_6H_5).C(OH)(=NOH)$.

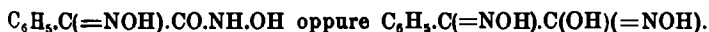
Si separa in prismetti gialli trattando la soluzione dell'acido idrossammico nell'acido acetico diluito con la quantità necessaria di fenilidrazina. Cristallizzato dal benzene si ottiene in aghetti gialli fusibili a 127°.

trov. °/₀: N 16,38.

per $C_{14}H_{13}O_2N_3$ calc. : 16,50.

La sua soluzione alcoolica si colora in rosso bruno con cloruro ferrico.

Forma-β-dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico

$C_6H_5.C(=NOH).CO.NH.OH$ oppure $C_6H_5.C(=NOH).C(OH)(=NOH)$.

Si ottiene dall'ossima del cloruro dell'acido benzoilformidrossimmico per azione del bisolfito sodico.

Preparazione. — Ad una soluzione di gr. 5 di ossima del cloruro dell'acido benzoilformidrossimmico [5] in 30 cc. di alcool e avente la temperatura di 40-45° si aggiungono 35 cc. di una soluzione di bisolfito sodico al 40 °/₀ satura di acido solforoso. La miscela assume colorazione gialla e rimane perfettamente limpida. Si lascia alla temperatura ambiente per un paio di giorni, si diluisce poi con l'egual volume di acqua, si filtra, si aggiungono gr. 10 di acetato sodico, gr. 10 di cloruro sodico, infine una soluzione satura e fredda di acetato di rame. Il sale di rame si separa subito in fiocchi verde-scuro; si raccoglie, si lava prima con una soluzione di cloruro sodico, poi con acqua ed ancora umido si decompone con alcuni cc. di acido solforico al 20 per cento.

[5] Il cloruro dell'acido benzoilformidrossimmico l'ho preparato seguendo le indicazioni di *G. Ponzio e Avogadro*; questa Gazzetta **53**, 32 (1923).

La sostanza che si separa si raccoglie alla pompa e si cristallizza dall'acqua. La si ottiene così in prismetti leggermente giallognoli fusibile a 185° con decomposizione. Rend. gr. 1. Ricristallizzata dall'alcool si ottiene in esile lamine incolori fusibili a 189° con decomposizione.

trov. %: N 15,30.

per $C_8H_8O_3N_2$ calc. : 15,50.

La soluzione acquosa dell'ossima dà con cloruro ferrico un'intensa colorazione rosso-cupo, con acetato di nichel un precipitato rosso-mattone insolubile in acido acetico diluito e nell'idrossido di ammonio, con acetato di rame un precipitato verde-scuro.

Sulle proprietà dell'acido benzoilformidrossammico e suoi dsrivati riferirò in un'altra Nota.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Dicembre 1923.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1924 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo le abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero del volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897). Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume. Es.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo.

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

	trov. %:	**C 71.42**	**H 4,77**	**N 20.00;**
per $C_{25}H_{20}ON_6$ calc.	**:**	**71.20**	**4.85**	**20.24.**

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Analyst . . . . - The Analyst.
Ann. . . . . - Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim. . . . . - Annales de Chimie.
Ann. chim. anal. chim. appl. . . . - Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
Ann. chim. applicata . . . . - Annali di Chimica applicata.
Ann. fals. . . . . - Annales des falsifications.
Arch. farm. sper. . . . . - Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm. . . . . - Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei . . . . - Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci. . . . - Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
Ber. . . . . - Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges. . . . . - Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z. . . . . - Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim. . . . . - Bulletin de la Société chimique de France.
Bull. soc. chim. Belg. . . . . . . - Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania. . . . . . - Buletinul societătei de chimie din Romania.
Chem. News . . . . - Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr. . . . . - Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg. . . . . - Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie . . . . - Chimie & Industrie.
Compt. rend. . . . . - Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
Elektrochem. Z. . . . . - Elektrochemische Zeitschrift.
Gazz. chim. ital. . . . . - Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata . . . . - Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta . . . . - Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. - Iron and Steel Institute, Carnegie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc. . . . . - Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc. . . . . - Journal of the Chemical Society. (London).
J. chim. phys. . . . . - Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg. . . . . - Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem. . . . . - Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind. . . . . - Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z. . . . . - Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh . . . . - Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient. . . . . - Moniteur scientifique.
Pharm. Post . . . . - Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg. . . . . - Pharmaceutische Zeitung.
Radium. . . . . - Radium.
Rec. trav. chim. . . . . - Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim. . . . . - Revue des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei . . . . - Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital. . . . . . - Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem. . . . . - Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem. . . . . - Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem. . . . . . - Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem . . . . - Zeitschrift für physiologischenhemie. Chemie.

ANNO LIV. APRILE 1924 Fasc. IV.

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (I)

AVVERTENZE

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviaizoni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Belladen L. e **Ciampa A.** — Nuovi composti dell'urea con i sali di cadmio. (8-III-924).

Canneri G. e **Pestelli V.** — La sintesi della carnotite. (20-III-924).

Charrier G. — I cosidetti acidi 2-β-ariltriozolftalonici vicinali. (28-III-924).

Cuttica V. e **Torchi A.** — Sull'isomorfismo dei composti del torio con quelli del cerio tetravalente. (15-III 924).

de Fazi Remo. — Una nuova reazione delle aldeidi. (31-III 924).

Denina E. — Introduzione di una teoria generale delle forze elettromotrici. (29-III 924).

Fernandes L. — Intorno al frazionamento delle terre del cerio e alla separazione dei vari gruppi delle terre rare. (15-III-924).

Gastaldi C. — Sulla sintesi dei composti triazolici 1-2-4. Acido benzoilformidrossammico e derivati. - (VIII). (12-III 924).

Giua M. — Azione del cloruro di ossalile sopra alcune basi cicliche organiche. (9-III-924).

Levi G. R. e **Faldino N.** — Sulla reazione dei diazocomposti con le ammine secondarie aromatiche. (7-III-924).

Oddo B. e **Curti D.** — Sul composto ossimico ed immidico della ftaleina dal fenolo. - V - Sulle ftaleine. (5 III 924).

Oddo B. e **Sanna G.** — Sul diindilmetano - XI - Nel gruppo dell'indolo. (16-IV 924).

Passerini M. — Sopra gli isonitrili. - VIII - Ancora della reazione con aldeidi o chetoni in presenza di acidi organici. (1-III-924).

Passerini M. — Sopra gli isonitrili. - IX - Reazione del fenilisonitrile con la pernitrosocanfora. (1-III-924).

Passerini M. — Sopra gli isonitrili. - X - Reazione degli isonitrili aromatici coi naftoli e coi fenoli. (13 III 924).

Passerini M. — Sopra gli isonitrili. - XI - Reazione del fenilisonitrile con gli anilderivati delle O ossialdeidi. (14-IV-924).

Passerini M. — Ricerche sopra i sistemi aldeidi-acidi organici e chetoni-acidi organici. (14 IV-924).

Piutti A. e **Migliacci D.** — Sul peso di combinazione del Pb di una cotunnite vesuviana. (2-III-924).

Rolla L., Cuttica V. e **Fernandes L.** — Sulla separazione dell'ittrio dagli elementi della gadolinite. (15-III-924).

ROSSI G. – **Stato colloidale.**

Le numerose teorie sullo stato colloidale, come ognuno sa, quantunque siano ingegnose e rispondenti alla maggior parte dei fatti, pur tuttavia si trovano quasi tutte in disaccordo con qualcuno dei comportamenti di qualche colloide, per il che conviene sempre, quando si studia uno di questi corpi un po' a fondo, metterli, ad uno ad uno, al confronto dei fatti.

Occupato da molti anni nello studio dello zolfo colloidale ho visto che questo corpo il quale è facile ad ottenersi, poco costoso e relativamente stabile anche a forti concentrazioni (5 e 6 $^0/_0$) si presta assai bene a questo scopo, anzi come dirò, l'esame di alcune sue proprietà e, tra l'altro, le relazioni qualitative e quantitative con gli elettroliti stabilizzatori servono bene ad indirizzare nella discussione e nella posa di nuove vedute teoretiche.

Secondo le vecchie opinioni, i colloidi avrebbero dovuto condurre un poco l'elettricità e quindi, un elettrolita in presenza di un colloide, avrebbe dovuto possedere una conducibilità elettrica un poco superiore a quella dell'elettrolita puro. Si è studiata [1] l'azione dello zolfo colloidale sulla conducibilità elettrica degli elettroliti stabilizzatori H_2SO_4 e Na_2SO_4 e si è trovato che lo zolfo diminuiva sensibilmente la conducibilità elettrica di questi ultimi. Ecco i risultati delle esperienze:

TABELLA 1.

Soluzione di zolfo colloidale contenente in 100 cc.

Zolfo g. 0,9560 H_2SO_4 g. 0,1239 Na_2SO_4 g. 0,1439

Soluzione di zolfo cc.	Acqua cc.	Conducibilità elettrica specifica in presenza di zolfo	Conducibilità elettrica specifica in assenza di zolfo
100	—	$47,91 . 10^{-4}$	$83,72 . 10^{-4}$
50	50	$25,52 . 10^{-4}$	$45,50 . 10^{-4}$
25	75	$13,85 . 10^{-4}$	$21,70 . 10^{-4}$
10	90	$61,09 . 10^{-5}$	$115,3 . 10^{-5}$
5	95	$32.25 . 10^{-5}$	$61,58 . 10^{-5}$
1	99	$73,0 . 10^{-6}$	$101,8 . 10^{-6}$
0,5	99,5	$36.15 . 10^{-6}$	$61,7 . 10^{-6}$

(1) *Raffo* e *Rossi*, Z. Chemie u. ind. der Koll., 11 (121).

E' stato pure dimostrato [2] che la stessa influenza che esercitano le particelle colloidali sugli elettroliti stabilizzatori, acido solforico e solfato di sodio, nei riguardi della conducibilità elettrica, viene pure esercitata sull'abbassamento del punto di congelamento, che viene diminuito dalla presenza dello zolfo.

Si è pure verificato che il coagulo ottenuto in soluzioni dializzate al massimo è irreversibile per aumento di temperatura, al contrario di quello ottenuto in soluzioni con forte percentuale di cristalloidi stabilizzatori, che è reversibile. Il primo acquista però la proprietà di sciogliersi quando si aumenti la temperatura e si aggiunga alla soluzione dell'acido solforico.

I risultati di alcune esperienze riguardanti il variare della conducibilità elettrica di una soluzione colloidale di zolfo per aggiunta di elettroliti in quantità tale da provocare la coagulazione, sono essi pure interessanti [3]. Le esperienze furono eseguite in soluzioni dializzate e contenenti quindi le prime piccola e le seconde forte percentuale di elettroliti stabilizzatori H_2SO_4 e Na_2SO_4. Le misure furono fatte a differenti temperature per vedere le variazioni di conducibilità elettrica quando i coaguli si scioglievano.

Per ottenere i valori della tabella seguente veniva misurata la conducibilità elettrica di una soluzione di zolfo contenente una data percentuale di elettroliti stabilizzatori, quella della soluzione dell'elettrolita coagulatore, nella stessa diluizione in cui si veniva a trovare quando era aggiunto alla soluzione predetta di zolfo, ed infine la conducibilità elettrica delle soluzioni di zolfo contenente l'elettrolita coagulatore ed in parte coagulate. Le stesse determinazioni venivano fatte a differenti temperature. Confrontando le conducibilità elettriche specifiche delle soluzioni di zolfo più acido solforico e solfato di sodio più elettrolita coagulatore con quelle calcolate sommando la conducibilità della soluzione di zolfo contenente elettroliti stabilizzatori a quella del cristalloide coagulatore, si sono ottenute le differenze che espongo in questa tabella.

(2) *Raffo* e *Rossi*, Questa Gazzetta **45**, I (119). (3) *Raffo* e *Rossi*, Z. Chemie u. ind. der Koll **13** (289). Questa Gazzetta **44** I (76).

TABELLA 2.

Elettroliti aggiunti	Soluzione dializzata differenza a 18°	differenza a 20°	differenza a 28°	differenza a 38°	Soluz. non dializzata differenza a 18°	differenza a 28°
$Cr(NO_3)_3$	$+3,08.10^{-4}$	—	$+2,81.10^{-4}$	$-0,20.10^{-4}$	—	—
KBr . .	$+3,75.10^{-4}$	—	$+2,84.10^{-4}$	$+0,66.10^{-4}$	—	—
KCl . .	$+4,65.10^{-4}$	—	$+0,20.10^{-4}$	—	$-72,92.10^{-4}$	$-134,07.10^{-4}$
KI. . .	$+3,40.10^{-4}$	$+0,20.10^{-4}$	—	—	$-125,5.10^{-4}$	$-145,85.10^{-4}$

Le differenze in più indicano che la soluzione di zolfo più acido solforico, solfato di sodio e cristalloide coagulatore hanno una conducibilità elettrica superiore a quella calcolata sommando la conducibilità della soluzione di zolfo contenente gli elettroliti stabilizzatori a quella della soluzione dell'elettrolita coagulatore. Al contrario le differenze in meno.

Si è pure studiato (¹) come variava la conducibilità elettrica quando si aggiungeva alla soluzione di zolfo un elettrolita in quantità tale da non provocare una coagulazione evidente. I risultati, per la cui interpretazione vale quanto ho detto per la tavola precedente, sono i seguenti

TABELLA 3.

Conducibilità soluz. colloidale di zolfo	Elettroliti aggiunti	Conducibilità degli elettroliti aggiunti	Somma delle due conducibilità	Conducibilità trovata nelle soluzioni di zolfo alle quali era stato aggiunto l'elettrolita	Differenze
$32,32 . 10^{-4}$	LiCl	$9,03 . 10^{-4}$	$41,35 . 10^{-4}$	$44,51 . 10^{-4}$	$+3,19.10^{-4}$
$32,32 . 10^{-4}$	$NaNO_3$	$9,91 . 10^{-4}$	$42,23 . 10^{-4}$	$46,25 . 10^{-4}$	$+1,02.10^{-4}$
$32,32 . 10^{-4}$	KCl	$12,97 . 10^{-4}$	$45,29 . 10^{-4}$	$49,65 . 10^{-4}$	$+4,36.10^{-4}$
$32,32 . 10^{-4}$	Li_2SO_4	$8,78 . 10^{-4}$	$41,78 . 10^{-4}$	$40,45 . 10^{-4}$	$-1,33.10^{-4}$
$32,32 . 10^{-4}$	NaCl	$10,52 . 10^{-4}$	$43,52 . 10^{-4}$	$46,42 . 10^{-4}$	$+2,90.10^{-4}$
$32,32 . 10^{-4}$	K_2SO_4	$12,0 . 10^{-4}$	$45,00 . 10^{-4}$	$44.38 . 10^{-4}$	$-0,62.10^{-4}$
$32,32 . 10^{-4}$	Na_2SO_4	$10,65 . 10^{-4}$	$43,65 . 10^{-4}$	$42,52 . 10^{-4}$	$-1,13.10^{-4}$
$32,32 . 10^{-4}$	Na_2SO_4 H_2SO_4	$43,92 . 10^{-4}$	$77,29 . 10^{-4}$	$76,91 . 10^{-4}$	$-0,38.10^{-4}$

(¹) *Raffo* e *Rossi*, Z. Chem. u. indus. der. Koll., 11 (121).

Da questa tabella si può vedere che tutti gli elettroliti aggiunti, ad eccezione dei solfati, provocano un aumento della conducibilità elettrica.

E' stato dimostrato [5] che, nelle soluzioni colloidali di zolfo, l'influenza esercitata dalle particelle disperse sugli elettroliti stabilizzatori H_2SO_4 e Na_2SO_4 si manifesta principalmente durante la reazione violenta, che porta alla dispersione dello zolfo e quindi sugli elettroliti che sono presenti o che si formano durante questa reazione.

L'esame della coagulazione di soluzioni colloidali di zolfo, mediante gli elettroliti KCl e KBr, ha fatto vedere che la quantità di coagulo ottenuto è una funzione inversa della quantità di elettroliti stabilizzatori presenti [6].

Lo studio dell'adsorbimento per opera dello zolfo di un elettrolita coagulatore [7] (il permanganato di potassio), ha portato a constatare che:

1) l'adsorbimento aumenta coll'aumentare della concentrazione dell'elettrolita coagulatore fino ad un certo limite, raggiunto il quale, rimane costante;

2) che la quantità di elettrolita adsorbito aumenta coll'aumentare della concentrazione del colloide ma non proporzionalmente;

3) che la quantità di elettrolita adsorbito in soluzioni dializzate è maggiore di quella adsorbita in soluzioni non dializzate.

Le teorie attuali non contemplano tutti questi fenomeni ed occorre spiegare:

1) La diminuzione della conducibilità elettrica operata dalle particelle colloidali sugli elettroliti stabilizzatori;

2) L'influenza esercitata dalle particelle colloidali sulla pressione osmotica degli elettroliti stabilizzatori;

3) Il diverso comportamento dei coaguli ottenuti in soluzioni a forte e a debole percentuale di elettroliti stabilizzatori;

4) Le variazioni della conducibilità elettrica osservate quando si faccia coagulare una soluzione di zolfo colloidale mediante speciali elettroliti, la dipendenza di tali variazioni dalla temperatura ed, infine, il differente modo di comportarsi, a questo proposito, delle soluzioni dializzate e non dializzate;

5) Le differenze della conducibilità elettrica osservate per aggiunta di elettroliti in quantità tali da non dare visibile coagulo;

6) La differente azione dello zolfo colloidale sugli elettroliti a seconda che essi sono di formazione o aggiunti alla soluzione già preparata;

(5) *Rossi*, Zeit. für Chem. u. Ind. der Koll., **39**, (228). (6) *Rossi*, questa Gazzetta, **54**, e (65). Zeit für Chem. u. Ind. der Koll. **34**, (20). (7) *Rossi*, loc. cit.

7) La relazione esistente fra potere coagulante degli elettroliti e concentrazione degli elettroliti stabilizzatori;

8) La dipendenza dell'adsorbimento dalla concentrazione dell'elettrolita coagulatore, del colloide e degli elettroliti stabilizzatori.

La spiegazione che deve essere data ai fatti indicati deve essere in perfetto accordo con essi, non solo, ma applicabile anche ai fenomeni osservati negli altri colloidi e tenere infine conto delle differenze esistenti tra soluzioni colloidali così dette sospensoidi ed emulsoidi, fra queste due e le soluzioni vere.

Ciò premesso, considerate le condizioni suddette, ecco come, secondo me, deve intendersi lo stato colloidale.

Soluzioni vere e soluzioni colloidali.

Se noi consideriamo le soluzioni semplicemente come diffusioni di una sostanza in un'altra, nessuna differenza esiste fra soluzioni vere e soluzioni colloidali. Le une e le altre contengono la sostanza sciolta scissa in particelle più o meno grandi ed in continuo movimento. Una differenza è stata ammessa considerando la grandezza delle particelle delle soluzioni colloidali, particelle che, essendo composte, in genere, di aggregati molecolari, sono ben più grandi de le particelle delle soluzioni vere, che, come è noto, sono, nella maggior parte dei casi, o molecole o joni.

Il fatto però che è possibile preparare tutta una serie di soluzioni colloidali aventi le particelle sempre più piccole e avvicinantesi sempre più alla grandezza delle molecole, ha portato alla conclusione che non esiste discontinuità fra soluzioni vere e colloidali tanto più che, anche in soluzioni vere, può verificarsi l'associazione delle molecole.

Esiste però una differenza se consideriamo due fatti:

a) la soluzione colloidale ha sempre bisogno di elettroliti stabilizzatori;

b) la soluzione colloidale si ottiene in solventi ed in condizioni tali in cui la sostanza non può dare soluzioni vere.

Nessun dubbio sulla prima condizione. Sembrerebbero fare eccezione le soluzioni colloidali ottenute col metodo della dispersione elettrica, ma è stato provato che se tali soluzioni vengono preparate in recipienti di platino non sono stabili senza aggiunta di speciali elettroliti, dunque, operando in vetro, questi erano forniti dal vetro stesso che veniva in parte sciolto dal solvente.

La seconda condizione appare pure molto semplice. La soluzione vera si ottiene per azione del solvente sulla sostanza che deve sciogliersi. Essa vi si diffonde spontaneamente in molecole, iu ioni ed, in alcuni casi, in aggregati molecolari; la soluzione colloidale avviene in molti casi solo mediante azioni dispersive chimiche o meccaniche od elettriche in un ambiente determinato.

Inoltre la soluzione vera si differenzia dalla colloidale perchè la prima non dà mai veri processi di coagulazione per opera di elettroliti; conduce più o meno la corrente elettrica ed il soluto emigra, allora, parte all'anodo e parte al catodo. La soluzione colloidale invece coagula per aggiunta di elettroliti, conduce poco la corrente elettrica ed il soluto emigra tutto ad un polo, il che dimostra che tutte le particelle portano cariche di uno stesso segno. Non è dunque possibile considerare le soluzioni vere uguali in tutto alle soluzioni colloidali, tranne che nel grado di dispersione.

Soluzioni colloidali sospensoidi ed emulsoidi.

Se noi consideriamo i sospensoidi e gli emulsoidi troviamo mancare fra di essi una netta separazione. E' possibile infatti avere tutta una serie di sistemi le cui soluzioni vadano perdendo i caratteri dei primi per acquistare sempre più quelli dei secondi. In alcuni casi anzi è possibile, con determinati mezzi, trasformare i caratteri di un dato emulsoide in quelli di un sospensoide.

Caratterizza il sospensoide il fatto che esso non altera o quasi l'attrito interno del solvente, è assai sensibile all'azione coagulante degli elettroliti, separa, in parte, la sostanza sciolta, se viene sottoposto alla centrifugazione, se viene agitato non dà, in genere, schiume persistenti.

L'emulsoide invece aumenta fortemente l'attrito interno del solvente. E' meno sensibile all'azione coagulante degli elettroliti, si separa difficilmente per centrifugazione e, se viene agitato, dà una schiuma persistente.

E' da notarsi inoltre:

1) che gli emulsoidi sono più stabili dei sospensoidi;

2) che le particelle degli emulsoidi non sempre si vedono all'ultramicroscopio;

3) che gli emulsoidi si possono avere anche per semplice trattamento della sostanza con opportuno solvente, senza bisogno di ricorrere agli artifici escogitati per ottenere soluzioni sospensoidi.

Osservando quanto ho detto si vede subito che gli emulsoidi rappresentano un *quid medium* fra i sospensoidi e le vere soluzioni; infatti, mentre hanno in comune coi primi molti caratteri, hanno colle seconde in comune la proprietà di possedere un attrito interno maggiore di quello del solvente, una maggiore stabilità ecc. Occorre quindi pensare che esistono, anche per gli emulsoidi, tutte quelle condizioni speciali possedute dai sospensoidi e che li distinguono dalle soluzioni vere e che, inoltre, si manifestano, sia pure in minimo grado, quelle altre possedute da una soluzione vera e che la distinguono dai sospensoidi. Tanto più hanno valore le prime e tanto più l'emulsoide sarà vicino ai sospensoidi; quando prevalgono le seconde esso sarà vicino alle soluzioni vere.

Che cosa dobbiamo intendere per soluzione colloidale sospensoide.

Se noi mettiamo a contatto di un solvente una determinata sostanza in esso solubile, avviene che, per opera del solvente stesso, la sostanza si scinde nelle sue particelle più piccole (molecole o joni) le quali acquistano così la facoltà di diffondere. Le molecole o gli joni rimangono divisi: ne deriva un equilibrio stabile, che può essere variato solo da mutamenti di concentrazione, di temperatura ecc. Occorre subito osservare che, in una soluzione vera, non è possibile ottenere la coagulazione mediante aggiunta di elettroliti, non è possibile la cataforesi (tranne alcuni casi che trovano una loro particolare ragione di essere) e che mancano quindi tutte le singolari proprietà delle soluzioni colloidali.

E' necessario quindi ammettere che, se l'energia di superficie non esplica la propria azione nel senso di fare riunire le particelle in aggregati maggiori, deve essere combattuta da altre forze. Mancano in questo caso le azioni elettriche e solo ammettendo che si formino dei solvati, si può avere una spiegazione.

Le molecole del solvente hanno una speciale tendenza ad unirsi, mediante valenze secondarie, alle particelle di sostanza da sciogliersi. Questa tendenza è maggiore di quella che hanno le particelle a rimanere unite le une alle altre e ne consegue che, le valenze saturate fra particella e particella della sostanza che deve passare in soluzione, si staccano per unirsi a molecole di solvente. I complessi così formati si sollevano, possono ricevere l'urto delle molecole di solvente e diffondono. Quando invece l'affinità del solvente, per la sostanza posta a con-

tatto di esso, non è tale da rompere i legami esistenti fra particella e particella, la sostanza potrà unirsi al solvente mediante le valenze esterne libere, ma il numero delle molecole di solvente ad essa unite, non saranno sufficienti a portarla in soluzione. Avremo così il fenomeno di imbibizione che, in ultima analisi, è poi un vero e proprio fenomeno di adsorbimento. Da ciò la spiegazione del fatto che una sostanza è solubile in un dato solvente e insolubile in un altro; questa cosa dipende da speciale affinità di una determinata sostanza per un'altra.

Ciò che viene chiamata energia di superficie non sarebbe quindi che l'azione di queste valenze secondarie.

Quando invece una sostanza è insolubile in un determinato solvente possiamo, mediante speciali artifici, portarla in soluzione colloidale. Questi debbono provocare due condizioni necessarie e sufficienti e ciò è in perfetto accordo con quanto suppone Sekera ([8]) basandosi sulle esperienze fatte per ridurre meccanicamente sostanze in particelle colloidali.

1) Le particelle debbono avere una grandezza inferiore ad un dato limite.

2) L'energia di superficie deve esser vinta da qualche forza che le faccia equilibrio.

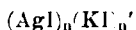
La prima condizione si realizza con tutti i metodi capaci di dare soluzioni colloidali. Con questi, siano chimici, meccanici, elettrici, meccanico-chimici, noi riusciamo a dare alla sostanza quel grado di dispersione necessario affinchè possa stare suddivisa nel solvente.

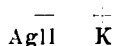
La seconda si raggiunge mediante cariche elettriche su cui sono state basate molte delle teorie oggi in valore. Queste cariche tengono disunite le particelle vincendo l'azione della energia di superficie. Tutte le particelle di una data soluzione posseggono carica dello stesso segno e così i colloidi sono distinti in positivi e in negativi.

Già il Pauli ([9]) prima ed il Sekera ([10]) poi spiegarono questa carica coll'ammettere la formazione di joni complessi analoghi a quelli spiegati mediante la teoria di Werner. Questi joni, aventi tutti la stessa carica, starebbero in equilibrio con altri esistenti in soluzione. Così spiega il Pauli lo stato colloidale, partendo da considerazioni sui colloidi idrato ferrico, acido metastannico, oro ecc. E così pure il Sekera, più diffusamente, spiega la stabilità delle soluzioni colloidali, prendendo come esempio la formazione dell'joduro d'argento. Secondo il Sekera, facendo

([8]) *Sekera*, Zeit. Chem. Ind. der Koll. **31**, (137). ([9]) *Pauli*, id. **28**, (49) ([10]) *Sekera*, loc. cit.

reagire l'joduro di potassio, in eccesso, sul nitrato d'argento, si formerebbero delle particelle di joduro d'argento, alle quali sarebbero unite, per valenze secondarie, delle molecole di joduro di potassio. Si avrebbero quindi complessi di questo tipo:

$$(AgI)_n(KI)_{n'}$$

che, nel caso più semplice, potrebbero rappresentarsi così:

$$\overset{-}{AgII} \quad \overset{+}{K}$$

La particella colloidale, emigrante al polo positivo, non sarebbe quindi che l'jone complesso AgII. La carica posseduta da questo jone sarebbe quella che impedirebbe l'unione con altri joni uguali. Tutte le cause che provocherebbero una diminuzione della dissociazione condurrebbero alla coagulazione. *A mio vedere la cöagulazione invece può avvenire anche per distacco di joni adsorbiti.*

Ho già detto che, per avere soluzioni colloidali, occorre che la sostanza sia divisa in particelle capaci di distribuirsi in tutto il solvente. Se esse hanno grandezza superiore ad un dato limite, finiscono col subire l'azione della gravità e col precipitare. Avremo così una semplice sospensione che si distingue nettamente dalla soluzione colloidale per due caratteristiche: *non è stabile, non diffonde.*

Questo limite sarà tipico per ogni corpo o sostanza e dovrà dipendere dal peso molecolare. Per l'oro è compreso fra i 38 e i 45 μμ e ciò secondo le esperienze di Zsigmondy.

Affinchè le particelle di grandezza voluta non si concretino, in forza della energia di superficie, in particelle più grosse occorre caricarle elettricamente. Pensano a ciò gli joni dati dagli elettroliti stabilizzatori, i quali si uniscono mediante valenze secondarie alle particelle disperse in modo però che, alcuni di essi, o i positivi o i negativi rimangono in prevalenza. Questi composti di adsorbimento sono in equilibrio con un numero di joni in quantità equivalente e liberi in soluzione. Ne consegue che le particelle risultano cariche o positivamente o negativamente a seconda che, negli joni da essi adsorbiti, prevalgono le cariche positive o negative.

Il numero degli joni adsorbiti, la prevalenza dei positivi sui negativi e viceversa, dipende da diversi fattori e cioè dalla natura della sostanza dispersa, dalla natura degli joni presenti, dalla loro concentrazione; così che, in una data soluzione, noi abbiamo le particelle o tutte positive o tutte negative. Variando però uno dei due ultimi fat-

tori, possiamo invertire la carica delle particelle colloidali, ed è quindi errato il ritenere che, ad esempio, gli idrati metallici siano sempre positivi, i solfuri metallici, lo zolfo colloidale sempre negativi. E' possibile infatti caricare negativamente un colloide positivo quando si riesca ad aggiungere alla soluzione degli joni OH e caricare positivamente un colloide negativo aggiungendo alla soluzione joni H. Sono dunque gli joni adsorbiti che stabilizzano il colloide, sia occupando valenze secondarie, sia originando forze repulsive fra particella e particella. Queste potranno riunirsi se l'urto ricevuto vincerà la forza di repulsione e se esisteranno valenze non saturate; ma, appena cessata l'azione dell'urto, le particelle si scinderanno di nuovo. Questa cosa serve a spiegare quanto si osserva all'ultramicroscopio (unione di particelle, divisione di altre), punto di partenza per la teoria di Perrin. Da quanto ho detto si comprende che tutte le cause che influiranno a spostare l'equilibrio esistente, sia col togliere gli joni caricanti, sia coll'unire joni neutralizzanti la carica delle particelle, condurranno alla formazione del gelo.

Con l'ipotesi esposta trova immediata spiegazione il fenomeno osservato circa la diminuzione di conducibilità elettrica operata dalle particelle di zolfo colloidale sugli elettroliti stabilizzatori. Infatti, se immaginiamo che joni provenienti dalla dissociazione degli elettroliti H_2SO_4 e Na_2SO_4 si uniscono alle particelle di zolfo, si comprende subito come la loro conducibilità debba diminuire. Ne consegue che quella data dalla soluzione dei puri cristalloidi deve essere superiore a quella dei cristalloidi in presenza dello zolfo.

Analogamente si può spiegare l'influenza esercitata dalle particelle disperse sulla pressione osmotica e quindi sull'abbassamento del punto di congelamento. Le particelle in soluzione, alle quali è dovuta la pressione osmotica, sono quelle di zolfo coi loro joni adsorbiti, ed inoltre, molecole e joni provenienti dagli elettroliti stabilizzatori. Confrontando quindi la pressione osmotica della soluzione contenente i soli elettroliti con quella contenente elettroliti e zolfo, in un solo caso non si dovrebbe avere alcuna differenza e cioè quando, per ogni particella di zolfo, un solo jone fosse stato adsorbito (semprechè non si verifichino per opera di questo adsorbimento mutamenti nella dissociazione degli elettroliti presenti). Le particelle di zolfo sono però assai grandi e quindi non appare verosimile che ad esse possa attaccarsi un solo jone. Del resto la esperienza, che trova la logica spiegazione nella mia ipotesi, dimostra che la pressione osmotica della soluzione contenente zolfo ed elettroliti stabilizzatori è minore di quella contenente i soli elettroliti.

Colla mia ipotesi si spiega pure il differente comportamento dei coaguli ottenuti in soluzione a piccola e a forte percentuale di elettro-

lti stabilizzatori. I primi si trovano in presenza di pochi joni e quindi, anche elevando la temperatura, non è possibile fare avvenire un adsorbimento tale da raggiungere la condizione voluta per la dissoluzione del coagulo. La forte percentuale dei cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4 presenti nelle soluzioni non dializzate è tale invece da potere, a temperatura voluta, fare adsorbire allo zolfo coagulato nuovi joni e vincere così i legami che, nel coagulo, tengono avvinte le particelle colloidali le une alle altre. Queste allora nuovamente cariche e disperse, passeranno in soluzione. L'equilibrio di adsorbimento capace di portare in soluzione il coagulo esiste quindi ad una data temperatura e ad una data concentrazione di elettroliti stabilizzanti. Col diminuire della prima cessa l'equilibrio e si riforma il coagulo, come vien dimostrato dalla esperienza, mentre è possibile, con aggiunta di acido solforico trasformare il coagulo irreversibile delle soluzioni dializzate al massimo, in reversibile, semprechè, si comprende, si elevi la temperatura al punto voluto.

Si spiegano pure bene i fatti osservati circa le variazioni di conducibilità elettrica quando le soluzioni colloidali di zolfo vengono coagulate mediante elettroliti. A proposito delle esperienze, i cui risultati mi propongo di interpretare, occorre premettere che le soluzioni adoperate non erano dializzate al punto da dare coaguli irreversibili per innalzamento di temperatura; ciò però anzichè nuocere alle deduzioni che voglio ritrarre, non fa che confermarle maggiormente. Inoltre le determinazioni vennero sempre fatte in presenza di coagulo; questo dimostra perchè, per alcuni elettroliti coagulatori, non si potè operare a 38° e, per uno (joduro di potassio), nemmeno a 28°. Infatti, a temperature superiori a quelle indicate, si otteneva la dissoluzione completa del coagulo cosa che, allora, si riteneva opportuno di evitare.

Queste esperienze dimostrano:

a) che a 18° la conducibilità elettrica specifica di una soluzione di zolfo dializzata e contenente acido solforico e solfato di sodio, addizionata alla conducibilità di una soluzione contenente nello stesso volume della soluzione colloidale. una certa quantità di elettrolita coagulatore, è minore di quella misurata nella stessa soluzione colloidale di zolfo alla quale è stata aggiunta la stessa quantità di elettrolita coagulatore;

b) che la differenza diminuisce coll'aumentare della temperatura;

c) che le soluzioni non dializzate si comportano in modo diverso.

Se la carica stabilizzante le particelle è dovuta a joni adsorbiti, che stanno in equilibrio con altri esistenti in soluzione, la neutralizzazione di questa carica potrà avvenire in due modi: o col distacco di

joni adsorbiti caricanti o coll'attacco di joni in tale quantità e carichi in modo da neutralizzare quelli stabilizzanti. Ora l'aumento di conducibilità osservato nelle soluzioni dializzate addizionate di altri elettroliti rende assai probabile che la coagulazione avvenga in questo caso perchè siano stati staccati dalle particelle colloidali degli joni stabilizzatori.

Aumentando la temperatura il coagulo tende a sciogliersi e, quindi, si dovrà avere nuovo adsorbimento. Ciò provocherà una diminuzione della conducibilità elettrica della soluzione coagulata, cosa che infatti si verifica.

Le soluzioni non dializzate invece si compórtano in modo perfettamente differente perchè noi riscontriamo invece una diminuzione di conducibilità, che aumenta coll'aumentare della temperatura.

Ma perchè queste differenze tra soluzioni dializzate e non dializzate?

L'unione fra joni e particelle disperse è tanto più stabile quanto maggiore è la concentrazione degli joni stessi nella soluzione colloidale. Ne consegue che nelle soluzioni dializzate, il composto di adsorbimento è labile e che, quindi, uno spostamento dell'equilibrio originato dall'aggiunta di un elettrolita coagulatore porta al distacco degli joni caricanti. Nelle soluzioni ricche di cristalloidi stabilizzatori il composto di adsorbimento è stabile e non può essere scisso da elettroliti coagulatori. Questi separano lo zolfo, solo quando la loro concentrazione è tale da permettere un nuovo adsorbimento di joni neutralizzanti. Ciò trova conferma nel fatto che, per coagulare soluzioni dializzate occorrono sempre quantità di elettroliti più piccole di quelle necessarie ad ottenere lo stesso effetto in soluzioni non dializzate.

Con quanto ho detto sopra restano spiegati anche gli aumenti di conducibilità accennati ed indicati nella Tabella III. Nella stessa tavola vediamo che, al contrario, alcuni elettroliti provocano una diminuzione di conducibilità. Sono questi i solfati aventi in comune cogli elettroliti stabilizzatori l'anione SO_4. Molto probabilmente avviene un fatto analogo a quello che si verifica quando si aggiunge ad una soluzione di un elettrolita un altro avente col primo un jone in comune. Retrocede la dissociazione del primo che, nel nostro caso, porta ad un nuovo adsorbimento, se pure piccolo. A queste ultime esperienze sembrerebbe che fossero in contrasto le misure delle relative pressioni osmotiche determinate coll'abbassamento del punto di congelamento, le quali tenderebbero a dimostrare che gli elettroliti aggiunti, siano pure gli stessi H_2SO_4 e Na_2SO_4 non sono influenzati dalle particelle di zolfo. Occorre subito notare che le differenze riscontrate col metodo della conducibilità elettrica sono assai piccole e, quindi, non avvertibili col metodo crioscopico, il quale può determinare solo differenze di un cen-

tesimo di grado centigrado. Ad ogni modo le esperienze dimostrano che è assai differente l'azione esercitata dalle particelle di zolfo sugli elettroliti aggiunti, da quella manifestata sugli elettroliti di formazione H_2SO_4 e Na_2SO_4 intendendo per questi ultimi quelli che erano presenti o si sono formati durante la reazione che conduce alla dispersione dello zolfo. Questo sta ad indicare come non sia possibile in molti casi, stabilizzare una finissima sospensione mediante aggiunta di elettroliti. Perchè ciò possa avvenire, occorre che esista una certa affinità fra joni aggiunti e particelle colloidali, tale da fare avvenire subito l'adsorbimento; se questa affinità manca, gli elettroliti non potranno mai funzionare da stabilizzanti. Nel caso dello zolfo si deve ritenere che l'adsorbimento avvenga, nel massimo grado, durante la reazione di formazione e questo potrebbe dipendere da un particolare stato della sostanza colloidale nel momento in cui viene a formarsi.

Circa le esperienze di coagulazione si può spiegare benissimo la dipendenza fra forza coagulante di un elettrolita e concentrazione di joni stabilizzanti. Infatti il composto di adsorbimento dovrà essere tanto più stabile quanta è maggiore la concentrazione degli elettroliti H_2SO_4 e Na_2SO_4. Ne deriva così, non solo, che la coagulazione dovrà avvenire più facilmente in soluzioni dializzate che in quelle non dializzate ma, altresì, che essa, come viene dimostrato dalle esperienze, dovrà essere una funzione negativa della concentrazione degli elettroliti stabilizzanti.

Infine vengono spiegati dalla mia ipotesi i risultati ottenuti nelle diverse esperienze di adsorbimento di un elettrolita coagulatore per parte dello zolfo, Infatti noi abbiamo una soluzione colloidale di zolfo in cui le particelle possono rimanere disperse perchè hanno adsorbito degli joni provenienti dalla dissociazione degli elettroliti acido solforico e solfato di sodio. In qualunque modo possa avvenire la coagulazione, sia col distacco di joni caricanti, sia coll'attacco di joni neutralizzanti, noi abbiamo nelle particelle colloidali, un certo numero di valenze secondarie libere occupabili da joni dell'elettrolita coagulatore. Maggiore sarà la concentrazione di questo ultimo e maggiore sarà il numero degli joni adsorbiti. Quando poi tutte le valenze occupabili saranno saturate, l'adsorbimento non potrà più aumentare col crescere della concentrazione dell'elettrolita coagulatore. Infatti l'esperienza dimostra che l'adsorbimento cresce coll'aumentare della concentrazione dell'elettrolita coagulatore ma fino ad un certo limite. Dopo si mantiene costante. Per la stessa ragione l'adsorbimento dovrà aumentare col crescere della concentrazione del colloide ma non proporzionalmente perchè, contemporaneamente all'adsorbimento avviene la coagulazione, la quale porta all'unione di particelle di zolfo le une alle altre mediante valenze se-

condarie. Queste non restano più libere per adsorbire il coagulatore. Ciò infatti si verifica. Inoltre, maggiore è la concentrazione degli elettroliti stabilizzatori, maggiore deve essere la quantità di essi adsorbita dallo zolfo. Ne deriva che, nelle soluzioni a forte percentuale di elettroliti stabilizzatori, una parte delle valenze secondarie, che, nelle soluzioni dializzate si trovano ancora libere, saranno occupate da joni provenienti dagli elettroliti stabilizzatori stessi e quindi non disponibili per l'adsorbimento. Avviene infatti, come lo dimostra l'esperienza, che l'adsorbimento di un elettrolita coagulatore è maggiore in soluzioni dializzate di quanto non sia in soluzioni a forte percentuale di cristalloidi.

Come si vede questo prezioso colloide, lo zolfo, mette in luce diverse relazioni esistenti fra particelle disperse e joni stabilizzanti, le quali erano sfuggite in massima parte all'osservazione o non erano state sufficientemente considerate. Si potrebbe obbiettare che i fatti osservati si riferiscono solo alle soluzioni colloidali di zolfo, ma altre esperienze ([11]) eseguite sugli acetati di tetramercurioacetanilide e pentamercurioacetanilide li confermano: Non vi è dunqne alcuna ragione per non estendere questa mia ipotesi agli altri colloidi tanto più che trova appoggio nei fatti osservati in essi da diversi sperimentatori.

Passiamoli brevemente in rassegna.

Ammesso che le soluzioni colloidali sospensoidi siano conformi a quanto io ho pensato, si comprende che le loro particelle, a seconda delle diverse sostanze, del modo di preparazione, della qualità e concentrazione degli elettroliti presenti, potranno avere diversa grandezza. Da questa dipenderanno le proprietà ottiche possedute dalle soluzioni colloidali. Come è noto nè il fenomeno di Tyndall, nè la visione ultramicroscopica sono qualità caratteristiche per le soluzioni colloidali. Il primo è presentato anche da soluzioni di saccarosio e raffinosio ecc. La seconda manca in certi sospensoidi e precisamente in quelli di particelle molto piccole; i così detti amicroni. Si conclude che i fenomeni ottici sopra detti non costituiscono una condizione indispensabile per lo stato colloidale sospensoide.

Le osservazioni fatte circa la densità, il volume specifico, l'attrito interno dei sospensoidi non recano alcuna obbiezione. Quest'ultimo si mantiene di pochissimo superiore a quello del solvente mancando azioni tra solvente e soluto che portino ad una concentrazione della soluzione. Alla grandezza delle particelle debbono pure ascriversi la piccola pres-

([11]) *Raffo* e *Rossi*, questa Gazzetta, **45** (132).

sione osmotica, il piccolo abbassamento del punto di congelamento ecc. (si capisce per soluzioni dializzate al massimo). Ciò nonostante occorre osservare che queste ultime proprietà sono dovute non solo alle particelle colloidali ma, altresì, agli elettroliti presenti e che, quindi, le misure fatte non si possono riferire alle sole particelle colloidali. Le esperienze sullo zolfo colloidale e la necessità della presenza di elettroliti stabilizzatori, tolgono ogni dubbio in proposito.

Occorre invece che io mi soffermi un po' più a lungo sui due fenomeni caratteristici delle soluzioni colloidali in genere e dei sospensoidi in ispecie e cioè sulla cataforesi e sulla coagulazione.

Le spiegazioni date dai diversi seguaci della teoria della sospensione indussero Cohen ([12]) a formulare una regola secondo la quale la sostanza che ha costante dielettrica più elevata si caricherebbe positivamente rispetto a quella di costante dielettrica inferiore. Dato che la costante dielettrica dell'acqua è una delle più elevate si spiegherebbe così il motivo per cui la maggior parte degli idrosoli siano negativi. Questa regola non è esatta perchè i colloidi assumono o carica positiva o negativa a seconda degli elettroliti che sono presenti nella soluzione ed un colloide positivo può, con determinati artifici, divenire negativo e viceversa. Hardy ([13]) ha trovato che l'albumina in soluzione acida emigra verso il catodo e in soluzione alcalina verso l'anodo ed, analogamente Whitney e Blake ([14]) trovarono che l'argento colloidale, normalmente negativo, diveniva positivo in presenza di acido nitrico. Così l'aggiunta di joni OH ad un colloide positivo lo trasforma in colloide negativo e viceversa. Nessun dubbio pertanto che la carica delle particelle dipenda dagli elettroliti presenti.

Si spiega subito come avvenga la coagulazione di un colloide per dialisi prolungata quando, come è stato osservato da Raffo ([15]) si allontanino dalle soluzioni di zolfo colloidale gli elettroliti stabilizzatori. Varia l'equilibrio fra joni presenti in soluzione e joni adsorbiti caricanti le particelle e, quando la concentrazione dei primi non è più sufficiente a mantenere l'adsorbimento dei secondi, questi si staccano e avviene la coagulazione. Analogamente si spiega la coagulazione per dialisi degli acetati di pentamercurio ([16]) e tetramercurioacetanilide ([17]). Nè contrasta il fatto che l'acetato di trimercurioacetanilide ([18]) non coaguli

([12]) *Cohen*, Wied. Ann., **64**, 217, (1898). ([13]) *Hardy J.*, Physiol., **24**. 288 (1899); Z. physik. chem., **33**, 385, (1900). ([14]) *Whitney* e *Blake*. Am. Chem. Soc. **26**. 234 (1904). ([15]) *Raffo* e *Mancini*, Z. Chem. und Ind. der Koll. **9**, (58). ([16]) *Raffo* e *Rossi*, questa Gazzetta. **42**, b (623); Koll. Zeit, 11 (120). ([17]) *Raffo* e *Rossi*, questa Gazzetta **44**, a (109); Koll. Zeit., **14**, (131). ([18]) *Rossi*, questa Gazzetta **52**, a (189).

nemmeno per dialisi prolungata, perchè. in questo caso, l'affinità degli joni stabilizzatori per le particelle colloidali è talmente forte che essi rimangono uniti anche quando la concentrazione dello stabilizzatore è piccolissima.

Si spiega la coagulazione per aumento di temperatura, portando questa ad uno spostamento dell'equilibrio capace di modificare l'adsorbimento in modo da togliere la carica elettrica alle particelle. Si spiega infine la coagulazione per opera di elettroliti poichè gli joni, che da essi provengono, esercitano una azione su quelli adsorbiti in modo da staccare quelli caricanti le particelle o da farne adsorbire altri di carica equivalente e contraria.

Alcuni coaguli sono reversibili. In genere l'irreversibilità si riscontra nei coaguli ottenuti da soluzioni sospensoidi e ciò è logico perchè in essi mancano o quasi le azioni del solvente che, come vedremo in seguito, esistono invece negli emulsoidi.

Ad ogni modo alcuni coaguli ottenuti in soluzioni sospensoidi sono reversibili; ad esempio il mercurio colloidale coagula per aggiunta di citrato ammonico. Quando però diminuiamo in un modo qualunque la concentrazione di quest'ultimo, il coagulo si ridiscioglie. Ciò avviene perchè gli joni neutralizzanti uniti alle particelle si staccano quando diminuisce la concentrazione del citrato di ammonio e le particelle, nuovamente cariche, si distribuiscono nel liquido. Questa è la spiegazione che deve essere data al fenomeno e che trova concorde il fatto che la reversibilità si ottiene sempre o aumentando la temperatura e spostando così l'equilibrio di adsorbimento esistente, o diminuendo la concentrazione dei cristalloidi coagulatori. Trova spiegazione dalla mia ipotesi la regola di Hardy, che dice essere il potere coagulante di un elettrolita dipendente dalla valenza di uno dei suoi joni e precisamente dalla valenza dell'anione per i colloidi positivi e da quella del catione per i negativi. Infatti nei colloidi positivi occorre neutralizzare le cariche mediante joni negativi e viceversa nei negativi. Non infirma questo modo di pensare il fatto che non sempre i colloidi seguono la regola di Hardy; occorre tenere presente che si ha a che fare con fenomeni di adsorbimento nei quali ha valore l'affinità speciale delle sostanze disperse verso determinati joni; una regola perfetta dovrebbe tener conto di questa affinità. La regola di Hardy, anche se sempre non si verifica, ha avuto il grande merito di mettere in luce una relazione tra potere coagulante e valenza degli joni coagulatori.

Secondo quanto ho supposto, se avviene la coagulazione per adsorbimento di joni neutralizzanti, l'elettrolita precipitante dovrebbe essere decomposto dalle particelle colloidali. Infatti le esperienze di Picton e

Linder confermate da Whitney e Ober ([19]) dimostrano che, coagulando il trisolfuro di arsenico colloidale mediante un elettrolita, questo viene decomposto in parte perchè il precipitato trattiene parte del catione che, e ciò è ancora più importante, può essere sostituito con una quantità equivalente di altro catione.

È stato pure trovato che, alle volte, un elettrolita, mentre può ad una determinata concentrazione provocare la coagulazione, riesce, ad una concentrazione più forte, a disciogliere il coagulo. Ciò può avvenire perchè nel secondo tempo, cioè quando è stata superata la quantità di joni necessari alla coagulazione, i nuovi aggiunti formano un complesso individualmente differente e solubile. Infatti le particelle colloidali così formatesi hanno carica diversa da quella posseduta prima della aggiunta del coagulante.

Possiamo quindi paragonare le soluzioni dei sospensoidi a quelle degli elettroliti. Infatti nelle une e nelle altre abbiamo particelle cariche di elettricità di segno contrario, tenute divise dal solvente. La dissociazione elettrica nelle soluzioni vere è funzione della costante dielettrica del solvente quindi eguale cosa dovremmo avere nelle soluzioni dei sospensoidi. Perrin ([20]) ha affermato ciò e Svedberg ([21]) ha dimostrato che tale regola non vale sempre. Si è basato per dire ciò, sul fatto che è possibile avere, mediante il metodo di dispersione elettrica, soli stabili in determinati solventi, che, all'incontro, sono instabili in altri di costante dielettrica più elevata.

Si comprendono subito le eccezioni di Svedberg, se pensiamo che la stabilità di un colloide non dipende solo dalla costante dielettrica del solvente, ma anche dalla solubilità in esso degli elettroliti stabilizzatori.

Abbiamo dunque veduto in che cosa consista una soluzione colloidale sospensoide. Da quanto ho detto risulta che la differenza tra essa ed una soluzione vera non dipende solo dalla grandezza delle particelle. Infatti se noi riuscissimo con un metodo qualunque a dividere la sostanza nelle sue molecole, a caricarle e a stabilizzarle mediante adsorbimento di joni, supponendo che ad ogni molecola si attaccasse un solo jone monovalente. avremmo nella soluzione un numero di particelle eguali al doppio di quelle della rispettiva soluzione molecolare, priva di elettrolita poichè infatti nella soluzione verrebbero a coesistere particelle formate da una molecola di sostanza sciolta unita ad un

([19]) *Whitney* e *Ober*, I. Chem. Soc. **23**, 812 (1902). ([20]) *Perrin*, Compt. Rend. **137**, 561 (1903); Journ. de Chemie Phys., 607 (1901); 51 (1905). ([21]) *Svedberg*, Koll. Zeit. **1** (161).

jone adsorbito e, per ognuna di queste particelle, il corrispondente jone monovalente libero. Mancherebbe la visione ultramicroscopica, la soluzione condurrebbe bene la corrente elettrica; per molti caratteri essa sarebbe quindi eguale ad una soluzione vera di un elettrolita divisibile in due joni e completamente dissociata, ma resterebbe sempre una soluzione colloidale sospensoide perchè:

Tutta la sostanza colloidale emigrerebbe, se sottoposta alla corrente elettrica, ad un solo polo.

Coagulerebbe per azione degli elettroliti.

Che cosa dobbiamo intendere per soluzione colloidale emulsoide.

Le cose cambiano in parte negli emulsoidi. Il forte attrito interno la maggiore stabilità all'azione degli elettroliti coagulanti e alla centrifugazione, la mancata visione delle particelle all'ultramicroscopio, che, solo in casi particolari, si verifica, la minore facilità che hanno di subire la cataforesi, dimostrano che, in essi, entrano in azione unioni tra solvente e particelle disperse. D'altra parte il permanere dei fenomeni di coagulazione mediante innalzamento di temperatura, aggiunta di elettroliti ecc. il permanere della cataforesi, sia pure in minore grado, dimostra che, anche negli emulsoidi, avvengono fenomeni di adsorbimento di joni stabilizzatori. Abbiamo dunque che la stabilità degli emulsoidi è dovuta a due fattori e cioè: alla formazione di solvati e all'adsorbimento di joni.

Rappresenta quindi la soluzione colloidale emulsoide un termine di passaggio tra soluzione vera e colloidale sospensoide.

Tanto maggiore sarà la diluizione e tante più molecole di solvente si uniranno alle particelle della sostanza sciolta; quindi, si comprende, che la stabilità di un emulsoide dovrà dipendere dalla diluizione e dovrà precisamente essere tanto più forte quanto più alta è la diluizione stessa. Questo infatti si verifica.

Quanto è stato detto sulle proprietà ottiche macro-micro ed ultramicroscopiche dei sospensoidi, si può applicare anche agli emulsoidi perchè, anche in questi, abbiamo a che fare con aggregati molecolari. Il fatto che per lo più non si riesce a vedere all ultramicroscopio le particelle dipende dall'indice di rifrazione del complesso formatosi tra le particelle della sostanza sciolta ed il solvente, che differisce in modo non sensibile dall'indice di rifrazione del solvente stesso.

Zsigmondy ([22]) ha dimostrato che, in soluzioni di gelatina, la chiarezza ed il numero delle particelle diminuiscono coll'aumentare della diluizione del sistema. Ciò è conforme a quanto affermo perchè, coll'aumentare della diluizione, aumenta il numero delle molecole del solvente, che si uniscono alla sostanza sciolta ed il grado di dispersione di essa. In questo caso avvengono due fatti tendenti entrambi a diminuire la visibilità ultramicroscopica:

1. Le particelle diventano più piccole, aumentando il grado di dispersione della sostanza;

2. Le particelle si avvicinano sempre più al carattere di aggregati molecolari di solvente, nuotanti nel solvente stesso.

Interessante è il fatto che, se noi tracciamo per un emnlsoide una curva, indicando sull'asse delle ascisse le concentrazioni e in quello delle ordinate le densità corrispondenti, questa curva decorre convessa verso l'asse delle ascisse indicando così che la contrazione del volume è tanto più accentuata quanta è maggiore la concentrazione della soluzione. Questo comportamento degli emulsoidi, differente da quello dei sospensoidi, nei quali le densità variano proporzionalmente alle concentrazioni, dimostra quanto ho supposto: esservi cioè negli emulsoidi combinazioni tra soluto e solvente analoghe a quelle che si formano nelle soluzioni vere. Infatti, in queste ultime, la relazione tra densità e concentrazione è uguale a quella delle soluzioni colloidali emulsoidi.

L'attrito degli emulsoidi varia col tempo; nulla infatti ci impedisce di supporre che le combinazioni tra solvente e soluto si possano compiere con velocità di reazione assai piccola. È pure spiegabile il fatto osservato che l'agitazione prolungata, il ripetuto e rapido passaggio attraverso un capillare, diminuiscono l'attrito interno. Sono tutte azioni che tendono a scindere i complessi soluto e solvente. Notevole è pure il fenomeno osservato da Garret ([23]) e da Biltz e Steiner ([24]) in soluzioni di colla e di Nachtblau, dove l'accrescimento spontaneo della viscosità viene accelerato dalla presenza di particelle coagulate o gelatinizzate il che indica che la reazione, che porta al composto solvente-soluto è catalizzabile.

Nulla vi è da dire circa la pressione osmotica. Trattasi anche qui di soluzioni di aggregati molecolari contenenti inoltre elettroliti, quindi valgono le osservazioni fatte a proposito dei sospensoidi.

La conducibilità elettrica è dovuta anche qui alla conducibilità degli elettroliti presenti e a quella delle particelle cariche mediante

([22]) *Zsigmondy*, Z. Erbeundniss der Koll. **151** (1905). ([23]) *Garret*, Phil., **6**, 374 (1903). ([24]) *Biltz* e *Steiner*, Z. phys. chem., **73**, 500 (1910).

joni adsorbiti. Non fanno eccezione le esperienze del Pauli ([25]) che avrebbero dimostrato essere l'albumina perfettamente neutra un coibente quasi perfetto. Infatti, per quanto ho detto, le soluzioni colloidali emulsoidi rappresentano un *quid medium* fra colloidi sospensoidi e soluzioni vere. Non è quindi contrario al mio supposto ammettere che possa esistere una soluzione di albumina nella quale sia sufficiente l'azione del solvente per mantenere la dispersione. Questa sarebbe una soluzione vera la quale però, per aggiunta di elettroliti (acidi, basi ecc.) riacquisterebbe il potere conduttivo dell'elettricità e tornerebbe a subire la cataforesi.

Quanto ho detto viene comprovato anche dal seguente fatto interessantissimo. Aggiungendo ad un emulsoide molti joni H od OH, mentre da una parte diminuisce l'attrito interno, dall'altra esso acquista, rispetto ai coagulatori, la stessa sensibilità dei sospensoidi. Ciò indica la vittoria riportata dagli joni H ed OH sulle molecole di solvente adsorbite che vengono sostituite dagli joni stessi H ed OH. Concorde con questo è ciò che ha osservato il Pauli e precisamente che i coaguli ottenuti mediante elettroliti, in soluzioni fortemente acide di albumina, sono sempre irreversibili.

Le soluzioni colloidali presentano in determinate circostanze il fenomeno della gelatinizzazione. Questo si spiega facilmente pensando alle combinazioni delle particelle disperse col solvente. Quando questi aggregati diventano così grossi da produrre un attrito interno molto forte e tale da conferire alla soluzione l'aspetto di un semisolido, si ottiene la cosidetta gelatinizzazione. Poichè questi complessi sono instabili a temperatura elevata, avviene che, per innalzamento di questa ultima, si scindono; l'attrito interno diminuisce e scompare la gelatinizzazione.

CONCLUSIONI.

Sono dunque soluzioni colloidali quelle in cui la dispersione della sostanza è mantenuta da altre forze, differenti dalla semplice affinità del solvente per la sostanza sciolta.

Quando il solvente non ha o quasi alcuna azione sul mantenimento della dispersione e questa è conservata semplicemente per azione di cariche elettriche, abbiamo le soluzioni colloidali sospersoidi.

([25]) *Pauli* Beit. z. Chem. Phys. u. Path **7**, 531 (1906).

Quando invece il solvente, per se stesso insufficiente a mantenere la dispersione, esercita. in favore di essa, una certa azione che vien poi completata dalle cariche elettriche possedute dalle particelle, abbiamo le soluzioni colloidali emulsoidi.

Di qui si comprende perchè una sostanza possa dare, con un dato solvente, una soluzione vera e, con un altro, una soluzione colloidale; perchè in un dato solvente una sostanza dia una soluzione colloidale sospersoide e, in un altro, una soluzione colloidale emulsoide.

I diversi tipi di soluzioni dipendono quindi dalla diversa attitudine del solvente.

Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

ZANELLA B. — **Sulla pretesa fosforescenza nelle trasformazioni fototropiche.**

Il signor Patrick H. Gallagher, in una memoria presentata alla Società di Chimica Francese [1], rilevando come le sostanze fototrope si avvicinino sotto varii aspetti alle sostanze fosforescenti e fluorescenti (effetto fotoelettrico legge di Stokes sulle lunghezze d'onda nello spettro di assorbimento e di emissione-fototropia in luogo di fosforescenza in alcune soluzioni solide di solfuri), sosteneva che alcune sostanze fototrope (fenilidrazone della benzaldeide saliciliden m fenilendiammina) dopo aver subita la trasformazione fototropica, nel ritornare allo stato primitivo per mezzo del riscaldamento in stufa a 100°, rendessero luminoso il vetro di orologio nel quale erano contenute.

Il sunnominato autore per controllare questo speciale fenomeno di fosforescenza, eseguì delle esperienze con la lastra fotografica. Egli poneva del fenilidrazone della benzaldeide, che aveva subito la trasformazione fototropica alla luce solare, sul lato sensibile di una lastra fotografica; avvolgeva poi il tutto nella carta nera e riscaldava in stufa per venti minuti alla temperatura di cinquanta gradi. Sviluppando la lastra osservava un annerimento nelle parti adiacenti alla sostanza fototropa. È da notarsi come il Gallagher, in alcune esperienze, ponesse

(1) Bull. soc. chim. 29. 961 (1921).

la sostanza fototropa non in contatto immediato con la lastra, ma sull'involucro di carta nera, e questo per evitare, secondo lui, ogni azione chimica diretta tra la sostanza e la lastra fotografica.

Non essendosi mai riscontrata alcuna fosforescenza nelle trasformazioni fototropiche, e, secondo il mio parere, non essendo troppo rigoroso il metodo sperimentale seguito dal Gallagher nelle prove con la lastra fotografica, ho voluto ripetere con maggiori precauzioni queste esperienze di fosforescenza.

Dirò immediatamente che tutte le esperienze da me eseguite in questo campo di studio dettero risultato assolutamente negativo.

Ho tentato ripetutamente di osservare la luminescenza notata dall'autore, nel riscaldamento in stufa di alcune sostanze che avevano subito, la trasformazione fototropica alla luce del sole. Il risultato fu sempre negativo. Le sostanze fototrope da me impiegate furono in parte quelle del Gallagher, cioè il fenilidrazone della benzaldeide e la saliciden-m-fenilendiammina. Siccome il suaccennato autore dichiara di aver adoperato queste due sostanze perchè per riscaldamento riprendono rapidamente il colore primitivo, era interessante eseguire l'esperienza con una sostanza che godesse in modo spiccato di questa proprietà. Questa sostanza la trovai nell'ortotolilozazone del piperile. Infatti l'ortotolilozazone del piperile, che fu preparato per la prima volta dal prof. M. Padoa ([2]), passa, se esposto alla luce solare, quasi istantaneamente al rosso scarlatto. Lo scoloramento, se riscaldato a 100 gradi, avviene in qualche secondo.

Tuttavia anche in questo caso il risultato fu negativo.

In quanto alle esperienze eseguite dal Gallagher con la lastra fotografica, sono potuto venire alla conclusione che la lastra s'impressiona non per azione della luce o di altre radiazioni emesse dalla sostanza fototropa riscaldata, ma per azione dei prodotti di decomposizione della sostanza fototropa stessa. L'autore crede di evitare ogni azione chimica diretta interponendo tra la lastra e la sostanza fototropa qualche strato di carta nera. Da alcune mie esperienze risultò come i prodotti di decomposizione della sostanza fototropa impiegata da me e dal Gallagher (fenilidrazone della benzaldeide) passino facilmente tre o quattro strati di grossa carta nera.

Io ho incominciato con il ripetere le esperienze eseguite dal Gallagher sulla lastra fotografica impiegando come lui del fenilldrazone della benzaldeide, ma sotto tutte e due le modificazioni fototrope. I

([2]) Rend. accad. Lincei. 19, II, 502 (1910).

risultati furono perfettamente identici. Questo fatto è già molto grave per le asserzioni del chimico francese.

Alcune disposizioni sperimentali da me adoperate per dimostrare l'erroneità delle asserzioni del Gallagher, sono state combinate in una unica esperienza della quale ora parlerò.

Sul lato sensibile di una lastra fotografica posi una laminetta di ottone delle dimensioni della lastra e dello spessore di circa sette decimi di millimetro. Questa laminetta aveva due fori circolari del diametro di un centimetro. Sopra uno di questi fori collocai i seguenti corpi:

a) una laminetta di gesso dello spessore di pochi decimi di millimetro;

b) sopra questa laminetta ve ne era posta un'altra, ma di vetro e dello spessore di qualche millesimo di millimetro;

c) finalmente la sostanza fototropa, quella adoperata dal Gallagher in queste esperienze, cioè il fenilidrazone della benzaldeide. La sostanza fototropa era tenuta a posto da una lamina di ottone delle dimensioni della prima, ma non forata.

Lo scopo delle laminette di gesso e di vetro è il seguente: La laminetta di gesso è molto trasparente a tutte le radiazioni luminose e alle radiazioni ultraviolette. Inoltre è impermeabile ai prodotti della decomposizione chimica della sostanza fototropa impiegata. Quella di vetro, che per la sua sottigliezza assorbe pochissimo le radiazioni ultraviolette, serve principalmente per evitare un'obbiezione che potrebbe muovere il Gallagher, cioè che il vetro e non il gesso diveniva fosforescente nell'esperienza eseguita nella stufa con il vetro d'orologio.

Ora la sostanza fototropa nel riscaldamento potrebbe emettere varie radiazioni, sia elettromagnetiche sia elettroniche. Le radiazioni X, ultravioletto e luminose attraverserebbero con facilità le due laminette di vetro e di gesso. Quelle elettroniche, invece, renderebbero luminosa la laminetta di vetro la quale a sua volta impressionerebbe la lastra fotografica attraverso la lastrina di gesso. I prodotti della decomposizione chimica della sostanza fototropa, al contrario, non attraverserebbero le due laminette di vetro e di gesso, ma arriverebbero con facilità per diffusione alla lastra fotografica per il foro aperto della laminetta di ottone.

Ebbene, sia adoperando il fenilidrazone della benzaldeide che aveva subita la trasformazione fototro[illegible] alla luce solare [illegible] quella che non l'aveva subita, non si è mai riscontrata traccia [illegible] nella parte della lastra fotografica corri[illegible] sostanza fototropa mentre questa si aveva [illegible] spondente al foro aperto.

Ma, secondo le vedute del Gallagher, la fosforescenza, e per conseguenza l'impressione sulla lastra, sarebbero dovute a radiazioni molto penetranti quali sono i raggi X e gli elettroni.

Era interessante dunque osservare se si producesse un'emissione di tale tipo nel ritorno allo stato primitivo delle sostanze fototrope per mezzo del riscaldamento.

Il dispositivo impiegato fu quello ideato dal prof. Cardani per le misure dell'effetto fotoelettrico e di ionizzazione [3].

Le sostanze fototrope impiegate furono il fenilidrazone della benzaldeide, l'ortotolilozazone del piperile, la saliciliden-b.nattilammina e la saliciden-m-fenilendiammina. Il risultato ottenuto in questo genere di ricerche fu anche perfettamente negativo.

Dunque concludendo: Nelle trasformazioni fototropiche non si ha emissione nè di luce nel senso largo della parola; nè di elettroni. La impressione che si ottiene sulla lastra fotografica è dovuta esclusivamente all'azione chimica dei prodotti di decomposizione della sostanza fototropa impiegata [4].

Rimane perciò stranissimo il fatto che il Gallagher avesse osservato, una viva fosforescenza nel riscaldamento in stufa di alcune sostanze fototrope.

Sento il dovere di ringraziare il Chiar.mo Prof. M. Padoa della Università di Parma per i preziosi consigli mentre eseguivo nella detta Università parte di queste esperienze.

Brescia. — R. Istituto Tecnico N. Tartaglia. Ottobre 1923.

(3) *Cardani P.*, Triboelettricità e misure di ionizzazione. N. Cimento, [6], **23** 199 (1922). (4) Probabilmente i prodotti di decomposizione sono delle aldeidi aromatiche. Queste si autossidano facilmente e danno luogo ad uno sviluppo di ossigeno attivo. L'ossigeno attivo impressiona facilmente la lastra fotografica come ha potuto constatare il sunnominato Prof. Padoa in occasione della pretesa radioattività dell'acqua ossigenata. Rend. accad. Lincei, **14**, **li**. 43.

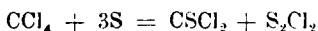
de FAZI Remo. — Sulla preparazione del cloruro di tiocarbonile (II).

In continnazione alle mie ricerche sulla preparazione del cloruro di tiocarbonile [1] in questa Nota comunico alcune esperienze che se non hanno dato ancora buoni risultati per una pratica preparazione del tiofosgene, sono però un nuovo tentativo che forse potrà avere in seguito qualche successo.

Mentre in tutti i precedenti studi, se si fa eccezione della esperienza di H. Kolbe [2], è stato sempre impiegato il solfuro di carbonio, io ho cercato di preparare il cloruro di tiocarbonile dal tetracloruro di carbonio.

Delle numerose esperienze eseguite pubblico soltanto quelle che possono avere un qualche interesse.

Lo zolfo non reagisce con il tetracloruro di carbonio, neppure alla temperatura di ebollizione di questo composto. Però questi due corpi in tubo chiuso a 200° dànno luogo alla formazione di piccolissime quantità di cloruro di tiocarbonile e di cloruro di zolfo secondo l'equazione seguente:

$$CCl_4 + 3S = CSCl_2 + S_2Cl_2$$

Qualora la reazione si faccia avvenire in presenza di piccole quantità di iodio, il rendimento in tiofosgene aumenta, ma la quantità ottenuta è sempre molto piccola.

Il tetracloruro di carbonio e lo zolfo con tracce di iodio, dopo prolungata ebollizione, dànno tiofosgene.

Sostituendo allo iodio il ferro in polvere la reazione in tubo chiuso avviene egualmente e il tiofosgene che si forma è sempre in quantità molto piccola.

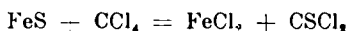
Altri tentativi fatti mettendo a reagire lo zolfo e il fosforo rosso con tetraeloruro di carbonio, o il pentasolfuro di fosforo con il tetracloruro di carbonio non hanno dato alcun risultato.

Furono anche eseguiti esperimenti tra il tetracloruro di carbonio e il solfuro ferroso. Questi due composti alla temperatura inferiore ai 100° non reagiscono, ma in presenza di iodio, danno del cloruro di tiocarbonile.

La stessa reazione eseguita in tubo chiuso a 150° in assenza di iodio dà quantità di tiofosgene superiori a tutte le altre esperienze eseguite.

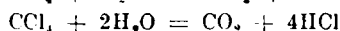
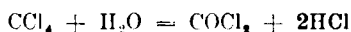
(1) *R. de Fazi* questa Gazzetta **53,** (II), 175 (1923). (2) *Kolbe H.* Ann. **45,** 41 (1843).

Si formano cloruro ferroso e cloruro di tiocarbonile secondo la seguente equazione:

$$FeS + CCl_4 = FeCl_2 + CSCl_2$$

Questa reazione ora può avere soltanto un interesse teorico, ma continuerò le mie ricerche onde arrivare a rendimenti che la rendano pratica.

I. *Tetracloruro di carbonio e zolfo.*

Si fanno reagire in tubo chiuso a 200° gr. 15,40 di tetracloruro di carbonio e gr. 9,60 di zolfo. Dopo circa ottanta ore si apre il tubo: il liquido è intensamente colorato in giallo e lo zolfo è quasi tutto in sospensione. Per quanto i prodotti adoperati siano stati disseccati con molta cura, all'apertura del tubo si è notato debole svolgimento di gas che è stato riconosciuto per HCl, $COCl_2$, e CO_2 formatisi dalle reazioni seguenti:

$$CCl_4 + H_2O = COCl_2 + 2HCl$$
$$CCl_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HCl$$

Il liquido separato dallo zolfo per filtrazione è stato distillato: incomincia a distillare a 73° e si raccoglie la frazione fra 73° e 78°: rimane un piccolo residuo che è zolfo e cloruro di zolfo.

Di tali preparazioni ne furono eseguite dieci.

Si riuniscono le porzioni liquide di tutte le esperienze e si distillano: si riesce così a raccogliere tra 73° e 74° un poco di cloruro di tiocarbonile, mentre il rimanente è tutto tetracloruro di carbonio inalterato.

II. *Tetracloruro di carbonio, zolfo e iodio.*

In tubo chiuso si fanno reagire per 48 ore, a 200°, gr. 31 di tetracloruro di carbonio e gr. 19,2 di zolfo, esenti di umidità, con gr. 0,1 di iodio.

Dopo circa 6 ore di reazione la soluzione che all'inizio della esperienza era colorata in viola è scolorata e nelle pareti del tubo oltre allo zolfo indisciolto vi sono delle laminette prismatiche, giallastre e lucenti (zolfo ?).

Dopo altre 6 ore riosservando il tubo si constata che la colorazione è riapparsa ed è aumentata la quantità di questi cristalli; dopo 48 ore dall'inizio della esperienza il liquido ha assunto un colore rosso bruno e non si notano più i cristalli giallastri.

Si apre il tubo: non si ha svolgimento di gas; si separa lo zolfo inalterato e indisciolto per filtrazione; il liquido è di colore rossobruno ed ha odore soffocante.

Si fecero altre quattro preparazioni ma non si riuscì a notare la scolorazione della soluzione. Tutte le porzioni liquide di queste preparazioni si riuniscono e si distillano, e dalle frazioni bollenti tra 73° e 75° con successive distillazioni si riesce a separare un po' di cloruro di tiocarbonile.

Dal residuo delle distillazioni inferiori ai 90° si separano e identificano lo zolfo e il cloruro di zolfo.

Altre esperienze sono state eseguite nelle stesse condizioni di temperatura, con eguali quantità di zolfo e di tetracloruro di carbonio, ma aumentando lo iodio da gr. 0,1 a gr. 0,2, gr. 0,5, gr. 0,8 e gr. 1. I rendimenti in cloruro di tiocarbonile aumentano in modo sensibile.

III. *Tetracloruro di carbonio, zolfo e ferro.*

Si fanno reagire per 48 ore in tubo chiuso, alla temperatura di 180-200°, gr. 15,4 di tetracloruro di carbonio, gr. 9,6 di zolfo e gr. 17 di ferro in polvere sottilissima, ben disseccati.

Per filtrazione si separa il liquido colorato in giallo bruno dai corpi solidi rimasti dopo la reazione.

Sono state ripetute altre otto di queste preparazioni; poi riunite tutte le porzioni liquide e infine distillate: si riesce a separare del cloruro di tiocarbonile ma la quantità ottenuta è piccolissima.

IV. *Tetracloruro di carbonio, zolfo e fosforo.*

Si fanno reagire a b. m., per 36 ore, a ricadere con refrigerante munito di un tubo con $CaCl_2$, gr. 65 di tetracloruro di carbonio, gr. 32 di zolfo con 10 gr. di fosforo rosso, ben disseccati. Si distilla e si raccoglie tutto il liquido che bolle tra 73 e 80°: si nota un odore disgustoso di composti solforati ma non si riesce a separare o ad individuare il cloruro di tiocarbonile.

V. *Tetracloruro di carbonio e pentasolfuro di fosforo.*

Nelle stesse condizioni della esperienza precedente, da gr. 50 di tetracloruro di carbonio e 25 gr. di pentasolfuro di fosforo ben polverizzato, ed esenti di umidità non si è avuta formazione di tiofosgene.

VI. *Tetracloruro di carbonio, solfuro ferroso e iodio.*

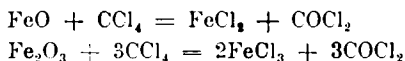
Gr. 50 di tetracloruro di carbonio e gr. 28.5 di solfuro ferroso si mettono a reagire a b. m. in un pallone munito di un buon refrigerante chiuso con un tubo a $CaCl_2$.

Il solfuro ferroso è stato preparato qualche giorno prima delle esperienze, e poi ben disseccato in modo però da evitare l'azione dell'aria.

Anche dopo 48 ore di ebollizione non si ha formazione di cloruro di tiocarbonile.

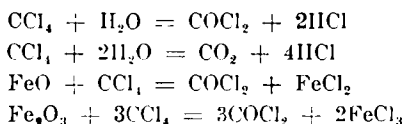
Si aggiunge allora nn po' di iodio (gr. 0,5) e si fa bollire a ricadere per circa 40 ore: il liquido assume una colorazione rossa violacea, e quasi tutto il solfuro ferroso rimane inalterato. Si separa il liquido per distillazione. Da sei preparazioni dopo parecchie distillazioni si riesce a separare pochissimo cloruro di tiocarbonile sempre impuro di tetracloruro di carbonio.

In queste preparazioni si è notata la presenza di cloruro di carbonile, ma non di acido cloridrico, perciò la sua formazione è dovuta all'azione del tetracloruro di carbonio sull'ossido ferroso e ferrico che sono nel solfuro ferroso impiegato:

$$FeO + CCl_4 = FeCl_2 + COCl_2$$
$$Fe_2O_3 + 3CCl_4 = 2FeCl_3 + 3COCl_2$$

VII. *Tetracloruro di carbonio e solfuro ferroso.*

Lo stesso solfuro ferroso adoperato nella VI. esperienza, ben disseccato e polverizzato, si fa reagire col tetracloruro di carbonio in tubo chiuso; 18 gr. di solfuro ferroso e 31 gr. di tetracloruro di carbonio si tengono alla temperatura di 180-200° per 48 ore circa.

Si apre il tubo: il liquido è colorato in giallo intenso; si nota svolgimento di gas formato da fosgene, acido cloridrico e anidride carbonica, formatisi dalle seguenti reazioni:

$$CCl_4 + H_2O = COCl_2 + 2HCl$$
$$CCl_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HCl$$
$$FeO + CCl_4 = COCl_2 + FeCl_2$$
$$Fe_2O_3 + 3CCl_4 = 3COCl_2 + 2FeCl_3$$

Il cloruro di tiocarbonile ottenuto è sempre in quantità molto piccola e si riesce a separarlo distillando più volte le porzioni liquide riunite da sei preparazioni.

Un aumento nel rendimento iu tiofosgene si ha aggiungendo in questa reazione un po' di iodio.

Queste mie ricerche certamente non hanno ancora portato ad una soluzione del problema, ma le reazioni comunicate possono essere un contributo alla preparazione pratica del cloruro di tiocarbonile.

Roma. — Laboratorio di Chimica Applicata della R. Scuola di Applicazione per gli Ingegneri. Gennaio 1924.

SBORGI U. e GALLICHI E. — Per lo studio della doppia decomposizione $(NH_4)_2B_4O_7 + Na_2SO_4 \rightleftarrows Na_2B_4O_7 + (NH_4)_2SO_4$ in soluzione acquosa.

PARTE I.

Sistema ternario $(NH_4)_2B_4O_7$, $Na_2B_4O_7$, H_2O.

Alcune parti del sistema ternario $(NH_4)_2B_4O_7$, $Na_2B_4O_7$, H_2O furono studiate da uno di noi in collaborazione con C. Cesaroni [1] ma la ricerca fu limitata al particolare scopo che si aveva allora in vista. Dicemmo in tale occasione come ci riserbassimo di esaminare con maggiore ampiezza questo sistema, ciò che ora è stato fatto.

Le presenti ricerche si estendono dalla temperatura del crioidrato ternario alla isoterma di 65°: oltre questa temperatura non si è andati, perchè già al di là di 40° si riscontrano difficoltà non indifferenti a causa della idrolisi del borato ammonico e la conseguente perdita di ammoniaca della soluzione: abbiamo anzi dovuto ricorrere a diversi artifici per ottenere resultati sicuramente attendibili alle temperature più elevate.

Crioidrati.

Determinammo i crioidrati binari ed il ternario. La determinazione fu eseguita con un ordinario apparecchio e termometro di Beckmann. Le ripetute determinazioni dei punti crioidratici eseguite per il congelamento che per fusione furono concordanti.

Nel tappo che chiudeva la provetta del Beckmann era innestato il termometro, l'agitatore e un tubetto di vetro leggermente svasato in basso e qui munito di un filtro di tela. Questo tubetto si teneva sollevato e fuori del contatto della soluzione fino al momento di prendere il campione del liquido. Raggiunta la temperatura di congelamento, già varie volte confermata in esperienze precedenti, si abbassava tale tubetto fino ad affondarlo nella soluzione: si innestava ora nella parte di

(1) Atti della Soc. Tosc. di Scienze Natur., **30**, n. 4.

esso uscente dal tappo, una pipetta due volte ricurva, già pesata vuota e si aspirava una certa quantità di liquido. Su questo si determinava la composizione della soluzione. Dei metodi analitici usati diremo tra breve.

I resultati di ripetute esperienze furono concordanti.

Li riportiamo nella tabella seguente: i dati si riferiscono ai sali anidri.

TABELLA I.

CRIOIDRATI DEL SISTEMA $Na_2B_4O_7$—$(NH_4)_2B_4O_7$—H_2O.

CORPI DI FONDO	Per 100 gr. di soluzione		Per 100 gr. di acqna		Per 1000 gr. di acqua	
	$Na_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr. mol.
Ghiaccio + $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (0°,45)	1,086	—	1,098	—	0,0545	—
Ghiaccio + $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ (—1°,07)	—	3,624	—	3,7603	—	0,1962
Ghiaccio + $Na_2B_4O_7.10H_2O$ + $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ (—1°,22)	0,6447	3,472	0,6724	3,621	0,0333	0,1889

In base ai resultati su riportati si ha il diagramma della fig 1. Le concentrazioni ivi riportate sono quelle espresse in sali anidri per 100 di acqua.

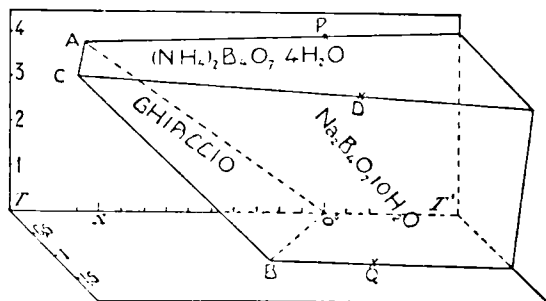



Fig 1.

A è il punto crioidratico binario $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ + ghiaccio
B » » » $Na_2B_4O_7.10H_2O$ + »
C » » ternario
OACB è quindi la superficie del ghiaccio.

I punti P, Q, D rappresentano le solubilità a 0° dei sali singoli e dei due sali, rispettivamente: perciò

AP è la curva di saturazione di $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$
BQ » » » di $Na_2B_4O_7.10H_2O$
CD » » » di $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O + Na_2B_4O_7.10H_2O$

Punto di trasformazione del borace in presenza di borato ammonico.

Il borace decaidrato si trasforma in borace pentaidrato a circa 60° secondo le determinazioni di Van't Hoff e secondo quelle di von Wagener ([2]). Come risulta dalle esperienze di questi due autori, è assai difficile ottenere con esattezza per via termometrica il punto di trasformazione: von Wagener per maggior sicurezza ricorse a determinazioni di solubilità.

Per stabilire il punto di trasformazione del borace deca in borace penta, in presenza di borato ammonico, noi eseguimmo dapprima esperienze termometriche e benchè anche noi constatassimo notevoli sottoraffreddamenti, riuscimmo, ripetendo le determinazioni, ad avere resultati assai concordanti, confermati poi dalle esperienze di solubilità.

Per le esperienze termometriche adoprammo una larga provetta con mantello di aria chiusa con un tappo a tre fori: per uno passava un termometro in decimi, per un altro l'agitatore: per il terzo un tubetto di vetro attraverso il quale potevamo, al momento opportuno, gettare nella miscela alcuni cristallini di borace deca. La miscela era formata da borace deca e borato ammonico e una piccola quantità di acqua.

Dapprima si teneva la provetta contenente la miscela per alcune ore in un bagno a circa 60°. Quindi si metteva rapidamente in una provetta più larga (mantello di aria) già pronta in un termostato a 46° o 47° e si lasciava raffreddare notando le temperature di minuto in minuto. Si aveva sempre un certo sottoraffreddamento, come si è detto, ma aggiungendo opportunamente borace deca, si evitava che esso fosse

([2]) Confr. Landolt-Börnstein-Tabellen 4ª Ediz.

troppo forte: ed il termometro risaliva sempre a temperature non diverse di più di due o tre decimi di grado, da esperienza a esperienza, e vi si manteneva per vari minuti. Il valore massimo che abbiamo ottenuto è 50°,55 ed è quello (confermato dalle esperienze di solubilità) che deve prendersi come punto di trasformazione. Nel seguente diagramma (fig. 2) riportiamo i resultati di una delle molte esperienze eseguite.

Si è raffreddato fino a 25° senza osservare nessuna particolarità. D'altronde esperienze termometriche e anche dilatometriche a temperature da 30° fino a 15° si erano altra volta eseguite ([3]) per stabilire se non si osservasse qualche singolarità da porsi in connessione col fatto che in questo sistema si ha per i due sali l'uno in presenza dell'altro un abbassamento di solubilità fino a circa 20°, mentre al di sopra si ha invece un aumento reciproco. Quanto alla composizione della soluzione a questa temperatura, essa si ricava dalle determinazioni di solubilità nei punti più prossimi: in particolare delle determinazioni a 50°,5.

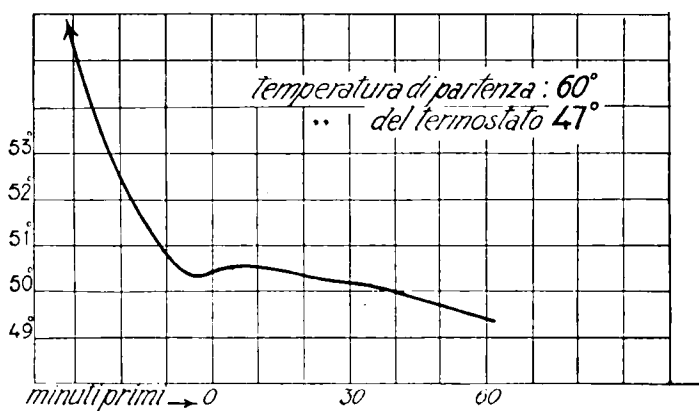



Fig. 2.

Determinazioni di solubilità.

Si adoprarono termostati con un ordinario termoregolatore a toluolo-mercurio; la temperatura rimaneva costante dentro $^{1}/_{10}$ di grado. La miscela dei sali ed acqua si poneva in palloncini della capacità di

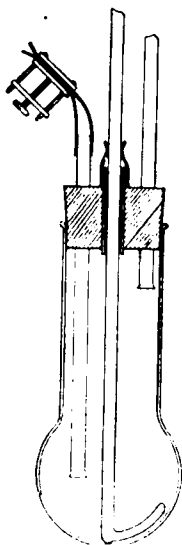
([3]) *Sborgi* e *Cesaroni* loc. cit.

circa 50 cm^3. per le esperienze fino a 30°: raggiunto l'equilibrio, si toglieva il tappo e rapidamente si estraeva il campione della soluzione. Per le esperienze a temperature superiori a 30° si adopravano delle grosse e corte provette rigonfiate leggermente in basso che si chiudevano con un tappo a tre fori: in uno di essi si trovava un tubetto di vetro per il quale passava un agitatore: si assicurava la tenuta con un tubetto di gomma: negli altri due fori si avevano due tubetti di vetro svasati in basso e chiusi da un filtro di tela: in alto portavano un pezaetto di gomma chiuso da una pinza. Durante l'agitazione, si tenevano i due tubetti in alto, nella posizione in cui si trova il tubetto a destra nella fig. 3.

Fig. 3.

Al momento di estrarre il campione, si innestava nel tubo di gomma la solita pipetta doppiamente ricurva, si abbassava il tubetto di vetro fino ad affondarlo nel liquido, ed aprendo la pinza ed aspirando, si estraeva il campione. In questo modo si evitava di aprire il recipiente e si eliminavano così perdite di ammoniaca liberatasi per la idrolisi del borato ammonico: torneremo dopo su questo punto.

Oltre alla agitazione tatta coll'agitatore interno che si muoveva a intervalli, ripetutamente, a mano, si aveva un'agitazione continua di tutta la massa del liquido, eseguita meccanicamente poichè i tubetti (o i palloncini) erano assicurati ad un agitatore con movimento alternato altrove descritto ([1]). L'agitatore interno serviva piuttosto a staccare e riunire il sale se aderiva o saliva per le pareti. La miscela si teneva in termostato per molte ore e si prendevano di solito due campioni a un certo intervallo di tempo per stabilire che si tosse raggiunto l'equilibrio.

I sali erano finamente polverizzati: il borato ammonio si preparava nel modo seguente: si sospendeva acido borico finamente polverizzato in acqua e si faceva arrivare una corrente di ammoniaca: si lasciava in digestione per un tempo conveniente agitando di quando in quando: quindi si filtrava alla pompa e si asciugava. Talvolta occorreva ripetere l'operazione, cioè rimettere la massa, polverizzata, a contatto di nuova soluzione di ammoniaca, perchè nella prima opera-

([1]) Rend. accad. Lincei, **21**, II, 855.

zione si formavano grumi che impedivano il completarsi della combinazione tra acido borico e ammoniaca.

Si ripeteva l'operazione fino a quando l'analisi non indicasse che si aveva $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$.

Come abbiamo sopra detto, si prendevano di solito due campioni della soluzione dopo varie ore di agitazione in termostato. A temperature elevate, poichè l'atmosfera sovrastante al liquido conteneva quantità non trascurabili di ammoniaca, si cercava di avere quanto più fosse possibile pieno il recipiente della fig. 3: e si estraeva un solo campione per non prendere due campioni in condizioni troppo diverse. Si controllavano i resultati ripetendo le esperienze.

L'idrolisi e il conseguente passaggio di ammoniaca dalla soluzione nell'atmosfera sovrastante al liquido avevano una qualche influenza sui resultati, specialmente a temperatura un po' elevata: noi abbiamo cercato ogni condizione migliore per ovviare il più possibile a questo e siamo riusciti ad avere anche alle temperature più elevate resultati sufficientemente concordanti. Ma non abbiamo potuto estendere notevolmente la zona delle temperature studiate: già la isoterma di 65° presentò notevoli difficoltà.

L'analisi dei campioni delle soluzioni e del « resto » si eseguiva nel modo seguente.

Pesato il campione, si titolava l'alcalinità totale con acido cloridrico $n/_{10}$, $n/_5$ o $n/_2$ a seconda dei casi: quindi, dopo aggiunta di soda caustica, si distillava l'ammoniaca che si raccoglieva in acido e si titolava: nel residuo di distillazione, neutralizzato e liberato della CO_2, si determinava l'acido borico con soda in presenza di mannite e fenolftaleina.

Per l'acido borico totale si avevano in generale valori leggermente più alti in confronto a quelli dell'alcalinità totale, in corrispondenza della perdita di ammoniaca connessa coll'idrolisi, ma fino a temperature non troppo alte si trattava di differenze leggerissime. Nel calcolo per mezzo del quale si risaliva al contenuto in borato sodico e in borato ammonico, si teneva il dovuto conto di queste divergenze, quando occorreva: ma questo era comunque l'indizio e la misura del fatto che nella soluzione qualche alterazione per la perdita di ammoniaca doveva aversi. È da notarsi però che le solubilità dei sali non venivano apprezzabilmente alterate da queste perdite di ammoniaca e quanto all'andamento delle curve di solubilità esso non era praticamente alterato, che era ciò che a noi interessava per lo studio del nostro sistema.

Curve di solubilità dei sali singoli.

I dati di solubilità del borato sodico che ci occorrevano erano quasi tutti noti ([5]): si può dire che ci è occorso di ripetere quasi tutte le determinazioni, ricalcolando poi in base al mutato peso molecolare; i resultati sono riportati nelle tabelle delle varie isoterme. Quanto alla solubilità del borato ammonico, in una nota di uno di noi ([6]) sono riferiti dati che si estendono dal crioidrato fino alla temperatura di 90°. Durante il presente lavoro abbiamo avuto occasione di determinare alcuni valori per temperature intermedie, che completano la curva là riportata e di ricalcolare poi col nuovo peso molecolare. Sicchè crediamo opportuno di riportare qui questi dati (tab. II) e la curva di solubilità (fig. 4). A temperatura elevata, le determinazioni si facevano molto difficili per l'idrolisi del borato ammonico, sicchè i valori da circa 50° in poi sono da considerare solo come approssimati.

TABELLA II.

Temperature	gr. di $(NH_4)_2B_4O_7$	
	per 100 gr. di soluz.	per 100 gr. di acqua
—1°,7	3,624	3.7603
0°	3,75	3,904
10°	5.255	5,54
16°	6,61	7,08
20°	7,63	8,25
25°	8,998	9,888
30°	10,80	12,11
35°	13,02	14,97
40°	15,77	18,72
45°	18,41	22,56
50°	20,88	26,10
50°,5	21,2	26,91
55°	23,69	31,044
57°	25,10	33,51
60°	27 (interp.)	37
65°	30,80	44,50
90°	52.68	111,33

([5]) *Landolt Börnstein*, Tabellen 4ª Ed. ([6]) Memorie Acc. Lincei, [5], 13, 569 (1921).

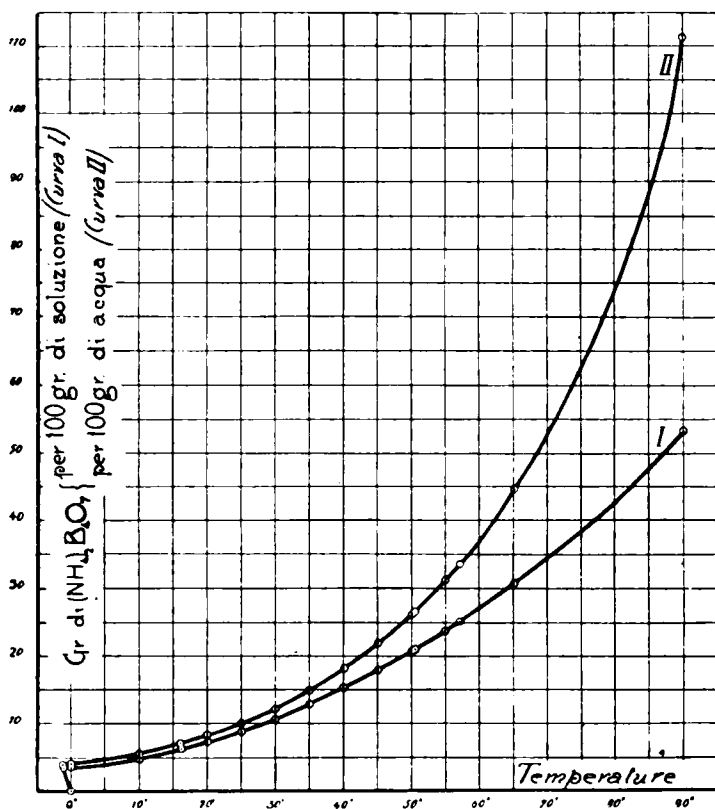



Fig. 4.

Isoterme.

Di questo sistema erano stati studiati alcuni punti a 0°, a 10°, a 16°, a 20°, a 25°, a 30° (7). Riportiamo qui per comodità i resultati ottenuti.

(7) *U. Sborgi* e *C. Cesaroni* loc. cit.

TABELLA III.

CORPI DI FONDO	In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua	
	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr. mol.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.
		Temp. 0°		
$Na_2B_4O_7.10H_2O$	—	1.11	—	0.0549
$Na_2B_4O_7.10H_2O + (NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	3.351 (*)	0.882 (*)	0.183	0.046
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	3 904	—	0.203	—
		Temp. 10°		
$Na_2B_4O_7.10H_2O$	—	1.626	—	0.0805
»	1.23	1.41	0.064	0.0698
»	4.58	1.313	0.238	0.065
$Na_2B_4O_7.10H_2O + (NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	5.227	1.317	0.272	0.0652
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	5.27	0.988	0.274	0.0489
»	5.55	—	0.289	—
		Temp. 16°		
$Na_2B_4O_7.10H_2O$	—	2.181	—	0.108
$Na_2B_4O_7.10H_2O + (NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	7.21	2.003	0.375	0.0992
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ . . .	[illegible].08	—	0.369	—
		Temp. 20°		
$Na_2B_4O_7.10H_2O$	—	2.585 (*)	—	0.1282
$Na_2B_4O_7.10H_2O + (NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	8.58	2.47	0.4467	0.1223
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	8.27	—	0.4306	—
		Temp. 25°		
$Na_2B_4O_7.10H_2O$	—	3.188	—	0.1578
»	8.984	3.357	0.457	0.1662
$Na_2B_4O_7.10H_2O + (NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	10.636	3.51	0.554	0.1738
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	10.49	3.03	0.5465	0.150
»	9.005	—	0.5156	—
		Temp. 30°		
$Na_2B_4O_7.10H_2O$	—	3.896 (*)	—	0.194
»	10.09	4.415	0.525	0.218
$Na_2B_4O_7.10H_2O + (NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	13.21	4.82	0.688	0.2386
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ . . .	12.88	4.003	0.671	0.198

(*) Questo punto è stato nuovamente determinato.

Lo studio fu ripreso dall'isoterma di 25° che fu esaminata più completamente: e furono poi studiate le isoterme di 35°, 45°, 50°,5, 55°, 57°, 65°.

La scelta di queste temperature è dovuta alle seguenti ragioni: con quelle fino a 50°,5 si studia la zona nella quale esiste, insieme a $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$, il $Na_2B_4O_7.10H_2O$. Con le due a 55° e 57° si studia la zona in cui esistono $(NH_4)_2B_4O_7.\ 4H_2O$, $Na_2B_4O_7.\ 10H_2O$, $Na_2B_4O_7.\ 5H_2O$. A 65° siamo fuori del campo di esistenza del decaidrato. Non abbiamo potuto estendere lo studio oltre 65°, per le ragioni già dette.

Le tabelle e i diagrammi seguenti illustrano i resultati ottenuti. Nel diagramma allegato a ciascuna tabella si ha la rappresentazione triangolare di Roozeboom e vi sono riportati anche i resti: qui i resultati sono espressi in sali anidri °/₀ di soluzione o di miscuglio.

TABELLA IV. - TEMPERATURA 25°.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluz.		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr di miscuglio	
	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr. mol.	$Na_2B_4O_4$ gr. mol.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.
$Na_2B_4O_7.10H_2O$ . . .	—	3.087	—	3 1856	—	0.1580	—	—
» » . . .	6.257	2.966	6.893	3.267	0.3596	0.1621	2.242	36.09
» » . . .	7.037	3.008	7.823	3.344	0.4081	0.1658	3.825	28.32
» » . . .	7.732	3.012	8.663	3.375	0.4519	0.1674	1.055	46.21
» » . . .	8.163	3.034	9.193	3.416	0.4796	0.1695	4.275	28.02
	8.16	3.04	9.189	3.423	0.4794	0.1697		
» » . . .	8.599	3.065	9.734	3.470	0.5078	0.1721	3.450	34.76
» » . . .	8.772	3.062	9.950	3.473	0.5191	0.1723	1.485	45.07
	8.7715	3.066	9.949	3.478	0.5190	0.1725		
» » . . .	8.941	3.073	10.165	3.493	0.5301	0.1732	4.125	30.96
	9.279	3.072	10.59	3.504	0.5522	0.1738	10.64	35.37
$Na_2B_4O_7.10H_2O + (NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	9.279	3.066	10.59	3.498	0.5522	0.1735	10.944	34.20
	9.260	3 073	10.57	3.505	0.5510	0.1738	15.39	27.19
	9.273	3.067	10.59	3.499	0.5520	0.1732	19.71	30.62
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ . . .	9.237	2.946	10.57	3.356	0.5511	0.1665	48.51	1.277
» » . . .	9.261	2.802	10.53	3.187	0.5494	0.1580	51.64	0.9510
	9.28	2.80	10.55	3.185	0.5506	0.1580		
» » . . .	9.259	2.764	10.525	3.1426	0.5491	0.1559	55.71	0.9549
	9.262	2.769	10.53	3.148	0.5493	0.1561		
» » . . .	9.091	1.574	10.176	1.762	0.5309	0.0874	35.70	1.214
» » . . .	9.122	1.193	10.17	1.330	0.5306	0.0660	50.24	5.764
» » . . .	8.999	—	9.889	—	0.5159	—	—	—
	8.997	—	9.887	—	0.5157	—	—	—
	8.998	—	9.888	—	0.5158	—	—	—

Le lievi differenze che si hanno coi risultati riportati alla tabella III sono dovute completamente al peso molecolare mutato.

(NH4)2B4O7
isoterma di 25°
(NH4)2B4O7 4H2O
80
60
40
20
20
40
60
80
H2O
Na2B4O7 10H2O
Na2B4O7

Fig. 5.

TABELLA V. - TEMPERATURA 35°.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluz.		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr. di miscuglio	
	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr. mol.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.
$Na_2B_4O_7.10H_2O$	—	4.825	—	5.070d	—	0.2515	—	—
	—	4.826	—	5.071	—	0.2515	—	—
	—	4.827	—	5.072	—	0.2516	—	—
» »	1.2597	4.752	1.3403	5.056	0.0699	0.2508	0.622	37.03
» »	3.296	4.633	3.580	5.032	0.1867	0.2496	0.792	30.06
	3.285	4.635	3.567	5.033	0.1861	0.2496		
» »	3.647	4.666	3.978	5.089	0.2075	0.2524	1.427	34.81
» »	4.486	4.71	4.940	5.186	0.2577	0.2573	1.931	32.11
» »	9.485	5.034	11.097	5.889	0.5789	0.2921	3·898	32.47
» »	9.819	5.119	11.545	6.0185	0.6022	0 2985	4.439	31.91
	9.81	5.122	11.531	6.0215	0.6016	0.2986		
» »	12.215	5.315	14.811	6.445	0.7727	0.3197	4.924	33.49
» »	13.36	5.448	16.455	6.710	0.8585	0.3328	5.031	34.18
	13.33	5.45	16.413	6.710	0.8562	0.3328		
$Na_2B_4O_7.10H_2O + (NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	13.425	5.539	16.567	6.835	0.8643	0.3390	18.732	26.64
	13.425	5.54	16.566	6.836	0.8642	0.3391	53.21	6.18
	13.41	5.539	16.546	6.834	0.8632	0.3390	35.58	17.48
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	13.31	5.203	16.33	6.385	0.8521	0.3167	50.925	1.304
	13.30	5.205	16.321	6.386	0.8515	0.3168		
» »	13.275	3.418	15.93	4.102	0 831	0.2035	56.62	1.32
	13.265	3.426	15.92	4.113	0.8304	0.204		
» »	13.023	—	14.973	—	0.7811	—	—	—
	13.022	—	14.973	—	0.7810	—	—	—
	13.021	—	14.971	—	0.7809	—	—	—

(NH4)2B4O7
(NH4)2B4O7 4H2O
isoterma a 35°
80
60
40
20
H2O
20
40
60
80
Na2B4O7 10 H2O
Na2B4O7 5H2O
Na2B4O7

Fig. 6.

TABELLA VI. - TEMPERATURA 45°.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluz.		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr. di miscuglio	
	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr. mol.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.
$Na_2B_4O_7.10H_2O$	—	7.49 (¹)	—	8.10	—	0.4917	—	—
» »	8.448	8.382	10.157	10.079	0.5299	0.4999	2.802	37.62
» »	10.786	8.765	13.407	10.895	0.6994	0.5404	3.82	35.99
	18.61	9.977	26.06	13.971	1.359	0.693	29.19	22.03
$Na_2B_4O_7.10H_2O + (NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	18.603	9.988	26.05	13.986	1 359	0.6938	27.18	22.12
	18.65	10.004	26.14	14.021	1.363	0.6955	24.08	24.50
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	18.41	—	22.56	—	1.177	—	—	—

(¹) Dal Landolt-Tabellen 4ª Ed.

(NH4)2B4O7
(NH4)2B4O7 4H2O
isoterma a 45°
80
60
40
20
20
40
60
80
H2O
Na2B4O7 10H2O
Na2B4O7 5H2O
Na2B4O7

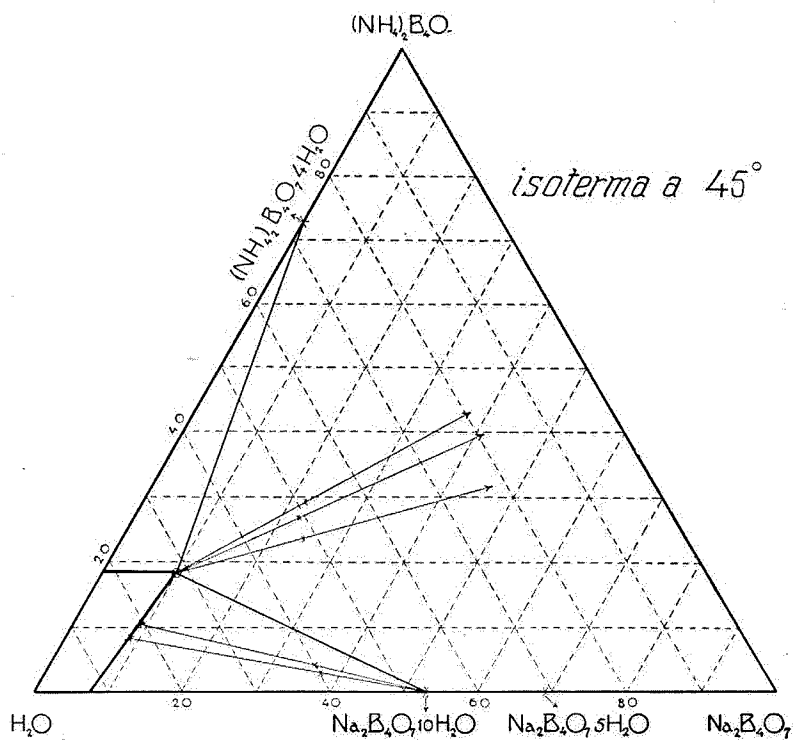



Fig. 7.

TABELLA VII. – Temperatura 50°,5.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluz.		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr. di miscuglio	
	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr. mol.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.
$Na_2B_4O_7.10H_2O$ . . .	—	9.76	—	10.816	—	0.5365	—	—
» » . . .	18.179	13.307	26.533	19.423	1.384	0.9634	6.635	38.956
$Na_2B_4O_7.10H_2O + Na_2B_4O_7.5H_2O$ (1)	21.10	13.74	32.381	21.087	1.689	1.046	10.642	36.36
$Na_2B_4O_7.5H_2O + (NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	21.174	13.899	32.613	21.406	1.701	1.061	26.88	26.06
	21.097	13.80	32.405	21.197	1.691	1.051	31.73	25.34
	21.205	13.805	32.627	21.242	1.702	1.054	27.75	23.49
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	21.21	12.3	31.90	18.50	1.664	0.9176	57.70	3.65
» »	21.2	—	26.91	—	1.404	—	—	—

(1) Questo punto è probabilmente dovuto alle oscillazioni di alcuni centesimi di grado nella temperatura del termostato, poichè il punto di trasformazione si trova a 50°,55 (v. pag. 258).

(NH4)2B4O7
isoterma di 50°,5
(NH4)2B4O7.4H2O
20
40
60
80
H2O
Na2B4O7.10H2O
Na2B4O7.5H2O
Na2B4O7

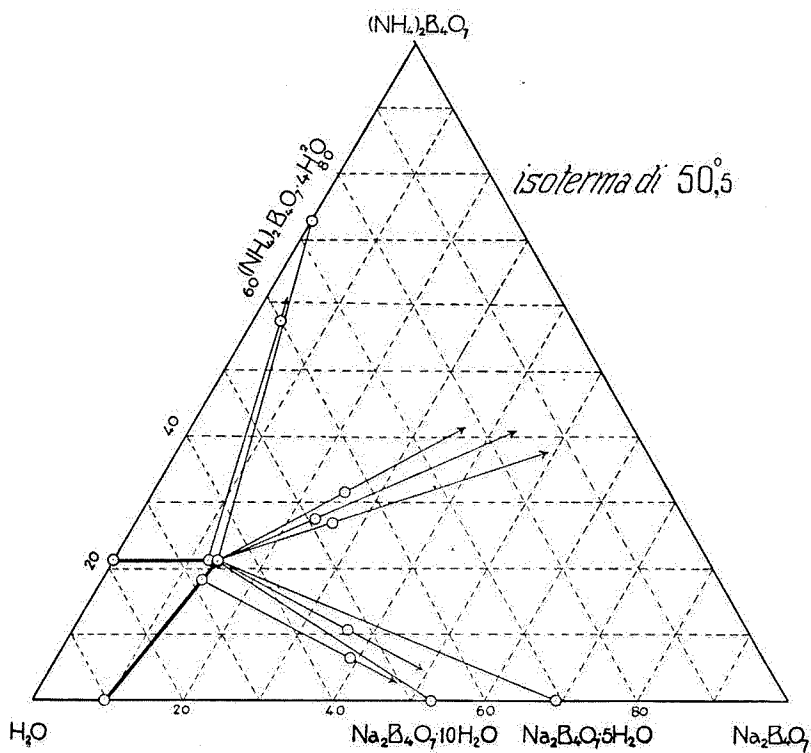



Fig. 8.

TABELLA VIII. — TEMPERATURA 55°.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluz.		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr. di miscuglio	
	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr. mol.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.
$Na_2B_4O_7.10H_2O$	—	12.37	—	14.117	—	0.7002	—	—
» »	5.883	14.025	7.345	17.521	0.3832	0 8686	2.207	39.55
» »	12.44	15.60	17.288	21.678	0.9019	1.075	4.565	39.93
» »	13.516	15.92	19.155	22.56	0.9993	1.119	3.222	44.40
» »	17.157	16.80	25.98	25.44	1.355	1.262	3.705	45.63
$Na_2B_4O_7.10H_2O + Na_2B_4O_7.5H_2O$	19.33	17.30	30.504	27.30	1.591	1.354	7.980	40.505
	19.263	17.293	30.363	27.256	1,584	1.352	8.025	46.040
$Na_2B_4O_7.5H_2O$	19.622	17.334	31.123	27.495	1.624	1.364	9.06	46.005
» »	21.345	17.351	34.818	28.303	1.816	1.404	10.02	45.41
$Na_2B_4O_7.5H_2O + (NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	23.472	17.477	39.748	29.595	2.074	1.468	35.40	26 21
	23.18	17.461	39.757	29.565	2.074	1.466	31.79	24.80
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ . . .	23.58	13.234	37.32	20.945	1.947	1.039	47.80	7.182
» »	23.693	—	31.049	—	1.619	—	—	—
» »	23.69	—	31.044	—	1.619	—	—	—

$(NH_4)_2B_4O_7$
isoterma di 55°
$(NH_4)_2B_4O_7\,4H_2O$
100
80
60
40
20
10
20
40
60
80
H_2O
$Na_2B_4O_7\,10\,H_2O$
$Na_2B_4O_7\,5H_2O$
$Na_2B_4O_7$

Fig. 9.

TABELLA IX. - TEMPERATURA 57°.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluz.		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr. di miscuglio	
	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr. mol.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.
$Na_2B_4O_7.10H_2O$ . . .	—	13.87	—	16.103	—	0.7988	—	—
» » . . .	—	13.927	—	16.18	—	0.8026	—	—
» » . . .	11.074	16.29	15.247	22.427	0.7964	1.113	3.961	38.83
» » . . .	12.29	16.995	17.38	24.034	0.9067	1.192	—	—
» » . . .	12.545	16.566	17.698	23.373	0,9233	1.159	4.628	40.20
$Na_2B_4O_7.10H_2O+Na_2B_4O_7.5H_2O$	14.228	17.257	20.764	25.184	1.083	1.249	4.164	43.29
	14.33	17.242	20.942	25.197	1.092	1.25	5.502	45.62
$Na_2B_4O_7.5H_2O$	16.88	17.271	28.755	25.837	1.239	1.281	5.817	51.51
$Na_2B_4O_7.5H_2O + (NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	24.446	17.57	42.16	30.30	2.199	1.503	31.05	29.19
	24.708	17.636	42.85	30.59	2.236	1.517	26.27	25.01
	24.80	17.604	43.06	30.66	2.246	1.516	81.46	28.91
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ . . .	25.10	—	33.51	—	1.748	—	—	—

$(NH_4)_2B_4O_7$
$(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$
isoterma di 57°
80
60
40
20
H_2O
20
40
60
80
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$
$Na_2B_4O_7$

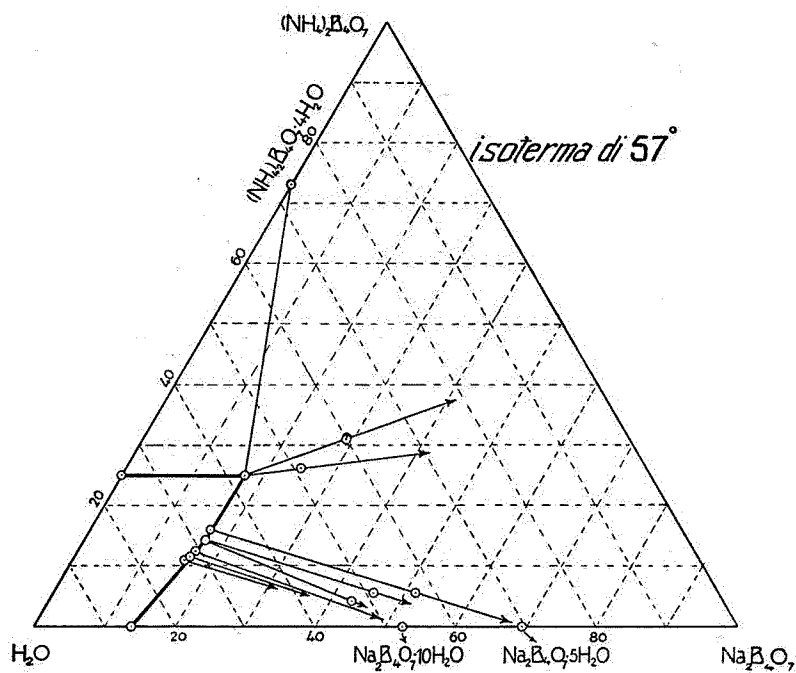



Fig. 10.

TABELLA X. – Temperatura 65°.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluz.		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr. di miscuglio	
	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr. mol.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.
$Na_2B_4O_7.5H_2O$	—	17.953	—	21.881	—	1.085	—	—
» »	5.334	18.30	6.985	23.96	0.3644	1.189	2.353	47.68
» »	10.703	18.70	15.158	26.493	0.7908	1.314	5.334	46.807
» »	22.013	19.25	37.478	32.772	1.955	1.626	9.66	48.52
							30.83	35.40
$Na_2B_4O_7.5H_2O + (NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	28.94 [1]	19.355 [1]	55.97	37.43	2.92	1.857	28.77	30.60
							37.97	23.91
							39.14	22.31
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	29.065	18.69	55.63	35.77	2.902	1.774	57.71	6.278
» »	28.94	18.56	55.12	35.35	2.876	1.753	57.50	6.335
» »	30.798	—	44.503	—	2.321	—	—	—

(1) Media di quattro esperienze (v. Resti).

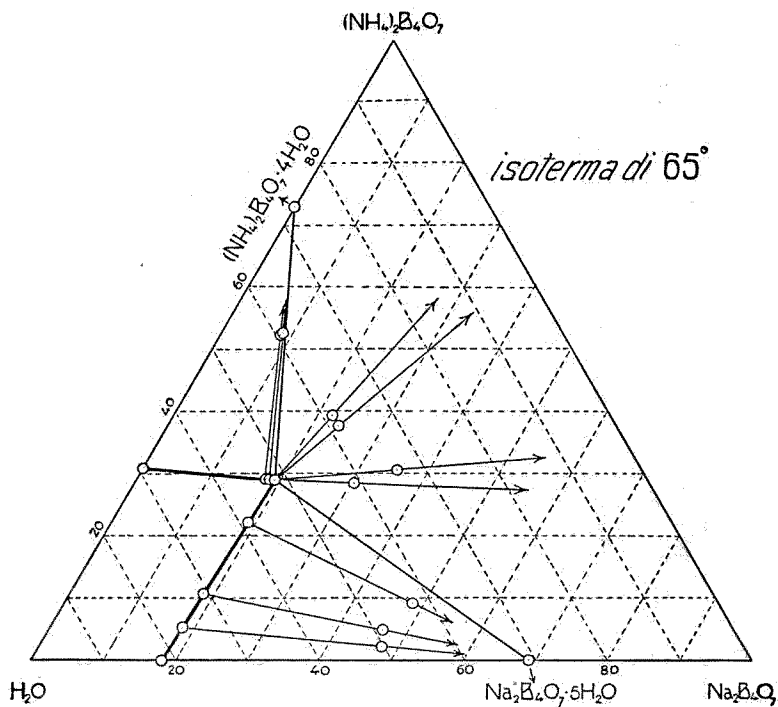



Fig. 11.

Diagrammi riassuntivi.

E' stato notato (v. pag. 258) che in questo sistema fino a circa 20° si ha una reciproca diminuzione di solubilità dei due sali, poi un aumento riportabile probabilmente a formazione di complessi in soluzione.

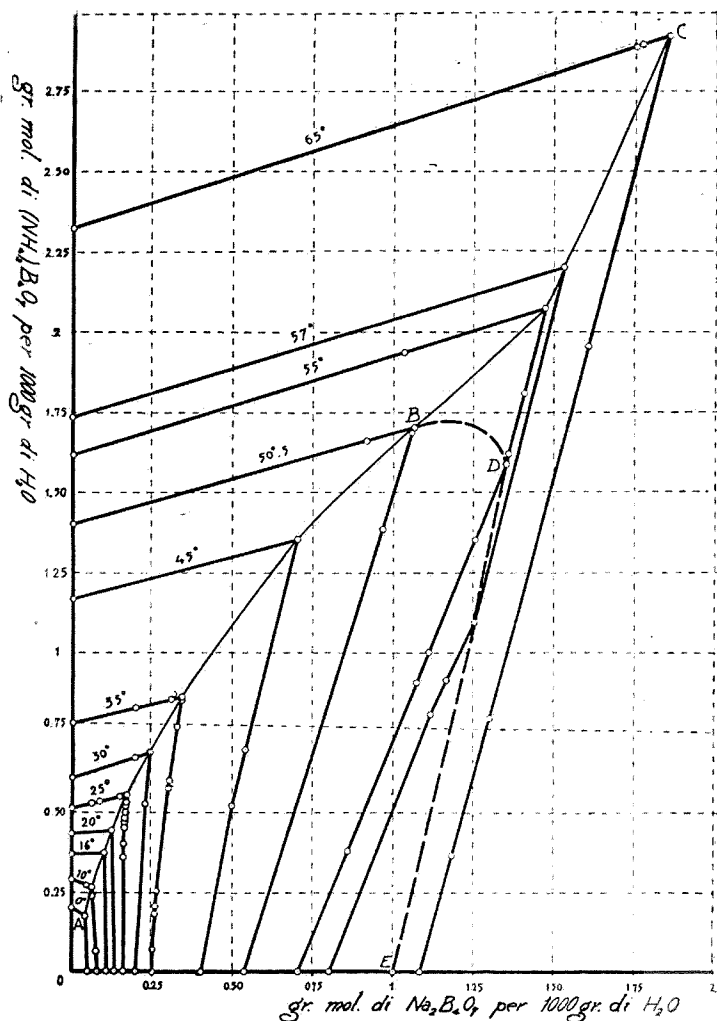



Fig. 12.

Nella fig. 12 sono riportate in coordinate ortogonali le solubilità espresse in gr. mol. dei sali anidri per 1000 gr. di acqua: e come si vede, l'aumento reciproco di solubilità iniziantesi a circa 20° cresce col crescere della temperatura. Nella figura si è anche segnata la curva degli invarianti relativi (a temp. costante), da A a B e da B a C: lungo

AB coesistono $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ e $Na_2B_4O_7.10H_2O$: lungo BC, $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ e $Na_2B_4O_7.5H_2O$. Vi è indicata anche la curva BDE, linea di coesistenza di $Na_2B_4O_710H_2O$ e $Na_2B_4O_75H_2O$.

Nella fig. 13, sull'asse ET sono riportate le temperature, sul semipiano XT le concentrazioni di $(NH_4)_2B_4O_7$. sul semipiano yT le concentrazioni di $Na_2B_4O_7$ espresse in gr. dei sali anidri per 100 gr. di acqua.

Fig. 13.

B: punto crioidratico binario $Na_2B_4O_7.10H_2O$, ghiaccio (-0°,45)
C: » » » $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ » (-1°,07)
D_1 e D_2: punti croidratici ternari (-1°,23)
H_1 e H_2: punti di trasformazione $Na_2B_4O_7.10H_2O$—$Na_2B_4O_7.5H_2O$ (60°)
G_1 e G_2: » » » » in presenza
di $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ (50,°55)
CD_1: curva delle soluzioni sature di ghiaccio e $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$
BD_2 » » » » e $Na_2B_4O_7.10H_2O$
CM: » » » $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$
BH_2: » » » $Na_2B_4O_7.10H_2O$
H_2N: » » » $Na_2B_4O_7.5H_2O$
D_1G_1 e D_2G_2: curve » » $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ e $Na_2B_4O_7.10H_2O$
G_1P_1 e G_2P_2: » » » » e $Na_2B_4O_7.5H_2O$
G_1H_1 e G_2H_2: » » » $Na_2B_4O_7.10H_2O$ e $Na_2B_4O_7.5H_2O$
(60°-50°,55)
To°CD_1F e To°BD_2E: superfici delle soluzioni sature di ghiaccio
$CMP_1G_1D_1$ e $FTP_2G_2D_2$: » » » » di $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$
$FH_1G_1D_1$ e $BH_2G_2D_2$: » » » » di $Na_2B_4O_7.10H_2O$
$H_1G_1P_1T$ e $NH_2G_2P_2$: » » » » di $Na_2B_4O_7.5H_2O$

Come si vede, a causa della diminuzione reciproca di solubilità dei sali fino a circa 20° ed all'aumento dopo 20°, si ha che la curva CM di solubilità di $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ decorre fino a 20° più alta e dopo 20° più bassa della curva $D_1G_1P_1$ di solubilità dei due sali: lo stesso accade per la curva DH_2N di solubilità di $Na_2B_4O_7.10H_2O$ e $Na_2B_4O_7.5H_2O$ rispetto a $D_2G_2P_2$. Per la stessa ragione si hanno sovrapposizioni nelle superfici delle soluzioni sature dei singoli sali.

Nella fig. 14 si ha il diagramma nello spazio: l'andamento delle varie superfici di esso e la loro posizione reciproca nello spazio apparisce più evidente se si confronta colla fig. 12 e colla 13, la quale ultima rappresenta, infatti, la proiezione del solido nei due piani ortogonali.

Nel diagramma della fig. 14 appariscono chiari i campi di esistenza dei vari corpi di fondo: tra 0°, -0°,45 -1°,07 e -1°,22 si ha il campo di esistenza del ghiaccio: tra -1°,07, -1°,22 e l'isoterma di 65° apparisce quello di $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$: tra -0°,45, -1°,22, 50°,55 e 60° il campo di $Na_2B_4O_7.10H_2O$: da 50°,55 e 60°, fino all'isoterma di 65°, quello di $Na_2B_4O_7.5H_2O$.

Nel diagramma sono anche indicate le isoterme da noi studiate.

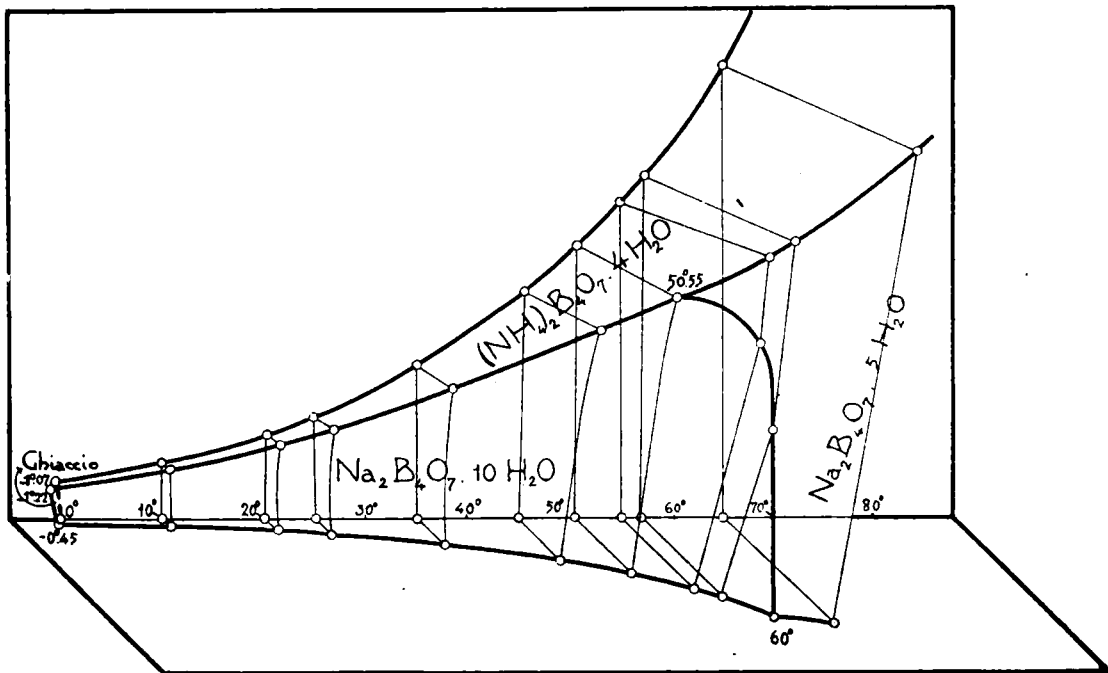



Fig. 14.

SBORGI U. e GALLICHI E. — Per lo studio della doppia decomposizione $(NH_4)_2B_4O_7 + Na_2SO_4 \rightleftarrows Na_2B_4O_7 + (NH_4)_2SO_4$ in soluzione acquosa.

PARTE II.

Sistema ternario $(NH_4)_2B_4O_7$, $(NH_4)_2SO_4$, H_2O.
Cenno al sistema ternario $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, H_2O.

Anche per questo sistema le esperienze furono eseguite coi metodi generali descritti nella Parte I per il sistema borato sodico, borato ammonico, acqua. Non si potè estendere lo studio a temperature troppo elevate, perchè le perdite di ammoniaca connesse coll'idrolisi si facevano da un certo punto in là sentire notevolmente.

Per le esperienze a temperature superiori all'ambiente si usarono termostati con un comune termoregolatore: per le esperienze a 10° si adoprò il termoregolatore descritto nella nota di uno di noi [1]. A temperatura elevata si adoprarono palloncini con tappo a tre fori descritti nella Parte I.

Furono esaminate le soluzioni ed i resti.

Il metodo analitico fu il seguente: Il campione pesato si portava a volume: su una parte aliquota si titolava direttamente l'ammoniaca del borato ammonico con HCl e metilorange: poi, dopo aggiunta di soda caustica, si distillava tutta l'ammoniaca che si determinava: sul residuo della distillazione si titolava l'acido borico. Su un'altra parte aliquota del campione portato a volume si determinava l'acido solforico per pesata, precipitandolo come solfato di bario.

Crioidrati.

Il crioidrato binario borato ammonico, ghiaccio era noto dal lavoro precedente: determinammo quello solfato ammonico, ghiaccio ed il crioidrato ternario.

La miscela frigorifera era posta in un Dewar: adoprammo un termometro di Beckmann. Per stabilire la temperatura ci riferimmo al

(1) Questa Gazzetta, 51, II, 1.

crioidrato binario ghiaccio-solfato ammonico, la temperatura del quale era nota (—19°,05): confrontammo anche con un termometro usuale. Rideterminammo anche la composizione del crioidrato binario. Ottenemmo i risultati seguenti:

TABELLA I.

CRIOIDRATI DEL SISTEMA $(NH_4)_2B_4O_7$—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O.

CORPI DI FONDO	In 100 gr. di soluzione		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua	
	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2SO_4$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2SO_4$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr. mol.	$(NH_4)_2SO_4$ gr. mol.
Ghiaccio + $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ (—1°,07)	3.624	—	3.7603	—	0.1965	—
Ghiaccio + $(NH_4)_2SO_4$ + $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ (—19°,905) . .	0.691	30.2907	1.0012	43.888	0.0523	3.3214
	0.689	30.1762	0.9966	43.6484	0.0521	3.3032
Ghiaccio + $(NH_4)_2SO_4$ (—19°,05)	—	38.40	—	62.337	—	4 7170

Isoterme.

Nelle tabelle seguenti e nei diagrammi triangolari sono riportati i resultati ottenuti a 10°, 20°, 25°, 35° e 50°.

TABELLA II. - Temperatura 10°.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluzione		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr. di miscuglio	
	$(NH_4)_2SO_4$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2SO_4$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2SO_4$ gr. mol.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr. mol.	$(NH_4)_2SO_4$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	—	5.255	—	5.54	—	0.289	—	—
» » . . .	8.295	3.018	9.354	3.403	0.7078	0.1775	2.559	50.59
» » . . .	37.09	1.807	60.70	2.9573	4.593	0.1543	15.95	41.89
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O+(NH_4)_2SO_4$	41.115	1.598	71.772	2.7907	5.4311	0.1456	43.62	31.01
	41.07	1.60	71.637	2.791	5.421	0.1456	—	—
	41.07	1.61	71.650	2.809	5.422	[0.1465	49.45	30.85
$(NH_4)_2SO_4$	42.20	—	73.01	—	5.525	—	—	—

(NH4)2SO4
isoterma di 10°
80
60
40
20
H2O
20
40
60
80
(NH4)2B4O7 4H2O
(NH4)2B4O7

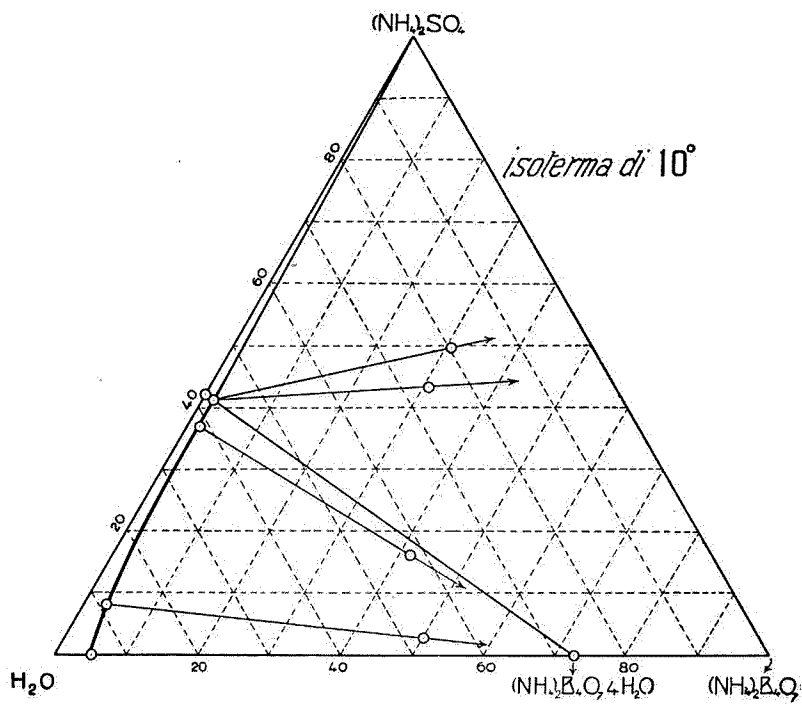



Fig. 1.

TABELLA III. - Temperatura 20°.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluzione		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr. di miscuglio	
	$(NH_4)_2SO_4$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2SO_4$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2SO_4$ gr. mol.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr. mol.	$(NH_4)_2SO_4$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	—	7.624	—	8.25	—	0.4305	—	—
» »	—	7.64	—	8.272	—	0.4316	—	—
» »	3.25	6.39	3.596	7.072	0.2722	0.3689	2.021	39.61
» »	11.97	4.35	14.304	5.198	1.0825	0.2712	—	—
» »	22.80	3.204	30.812	4.330	2.3317	0.2259	8.754	46.32
» »	38.369	2.480	64.87	4.193	4.9087	0.2187	13.50	46.59
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O+(NH_4)_2SO_4$	41.41	2.361	73.647	4.199	5.5730	0.219	55.16	20.85
	41.40	2.355	73.605	4.188	5.570	0.2184	45.03	22.12
$(NH_4)_2SO_4$	42.985	—	75.40	—	5.705	—	—	—

(NH4)2SO4
isoterma di 20°
80
60
40
20
20
40
60
80
H2O
(NH4)2B4O7 4H2O
(NH4)2B O

Fig. 2.

TABELLA IV. - Temperatura 25°.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluzione		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr. di miscuglio	
	$(NH_4)_2SO_4$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2SO_4$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2SO_4$ gr. mol.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr. mol.	$(NH_4)_2SO_4$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ . . .	—	8.998	—	9.888	—	0.5158	—	—
» » . . .	5.17	6.747	5.869	7.6598	0.4442	0.3996	1.304	52.49
» » . . .	13.07	5.10	15.973	6.2325	1.2087	0.3251	4.765	48.68
» » . . .	23.865	4.052	33.107	5.621	2.505	0.2933	9.628	44.73
» » . . .	29.65	3.518	44.365	5.264	3.357	0.2746	10.987	47.62
» » . . .	37.187	3.1388	62.31	5.2597	4.7157	0.2744	19.04	37.05
	37.185	3.1388	62.31	5.2596	4.7154	0.2744		
» » . . .	41.20	2.886	73.684	5.1614	5.578	0.2693	18.115	42.412
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O+(NH_4)_2SO_4$	41.612	2.826	74.893	5.086	5.667	0.2653	53.80	25.20
	41.61	2.831	74.895	5.0955	5.667	0.2658	43.49	30.80
	41.65	2.823	74.947	5.082	5.671	0.2651	49.45	27.06
$(NH_4)_2SO_4$	42.17	2.016	75.555	3.612	5.717	0.1884	86.40	0.6035
» » . . .	43.06	0.6501	76.50	1.1547	5.789	0.0602	86.21	0.4044
	43.058	0.6481	76.50	1.1513	5.789	0.0601		
» » . . .	43.42	—	76.74	—	5.807	—	—	—
» » . . .	43.41	—	76.71	—	5.791	—	—	—

(NH4)2SO4
isoterma di 25°
80
60
40
20
20
40
60
80
H2O
(NH4)2B4O7 4H2O
(NH4)2B4O7

Fig. 3.

TABELLA V. - Temperatura 35°.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluz.		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr. di miscuglio	
	$(NH_4)_2SO_4$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2SO_4$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2SO_4$ gr. mol.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr. mol.	$(NH_4)_2SO_4$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ . . .	—	13.02	—	14.969	—	0.7809	—	—
» » . . .	1.594	11.803	1.8407	13.629	0.1393	0.711	0.631	50.66
» » . . .	2.524	11.355	2.931	13.185	0.2218	0.6379	1.109	48.785
	2.512	11.31	2.915	13.13	0.2206	0 6846		
» » . . .	14.92	7.413	19.21	9.544	1.4537	0.4979	5.266	49.30
» » . . .	19.50	6.672	26.413	9.0374	1.9988	0.4714	7 098	47.92
» » . . .	25.19	5.880	36.544	8.5304	2.765	0.445	9.987	46.38
	25.19	5,883	36.546	8.535	2.775	0.4453		
» » . . .	36.38	4.70	61.745	7.977	4.672	0·4162	11.82	50.52
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O + (NH_4)_2SO_4$	41.55	4.216	76.61	7.774	5.798	0.4055	59.80	18.62
	41.56	4.213	76.64	7.770	5.799	0.4053		
	41.56	4.214	76.63	7.771	5.799	0.4054	58.45	13.39
$(NH_4)_2SO_4$.	43.18	1.69	78.323	3.066	5.927	0.1599	86.16	0.5514
	43.16	1.69	78.26	3.065	5.923	0.1599		
» » . . .	44.21	—	79.24	—	5.997	—	—	–
» » . . .	44.24	—	79.34	—	6.004	—	—	—

$(NH_4)_2SO_4$
isoterma di 35°
80
60
40
20
H_2O
20
40
60
80
$(NH_4)_2B_4O_7 4H_2O$
$(NH_4)_2B_4O_7$

Fig. 4.

TABELLA VI. - Temperatura 50°.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluzione		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gl. di miscuglio	
	$(NH_4)_2SO_4$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2SO_4$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.	$(NH_4)_2SO_4$ gr. mol.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr. mol.	$(NH_4)_2SO_4$ gr.	$(NH_4)_2B_4O_7$ gr.
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	—	20.88	—	26.40	—	1.3773	—	—
» »	16.31	13.73	23.32	19.63	1.764	1.024	5.58	50.49
» »	31.29	10.01	53.30	17.05	4.034	0.889	14.24	44.43
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O+(NH_4)_2SO_4$	41.20	8.54	81.97	17.00	6.203	0.8865	51.99	26.98
	41.17	8.56	81.90	17.03	6.197	0.8883		
» »	41.11	8.63	81.796	17.17	6.189	0.8958	53.16	27.52
» »	41.07	8.65	81.68	17.21	6.181	0.9004	51.22	26.25
$(NH_4)_2SO_4$	45.77	—	84.40	—	6.387	—	—	—

(NH4)2SO4
isoterma di 50°
80
60
40
20
20
40
60
80
H2O
(NH4)2B4O7·4H2O
(NH4)2B4O7

Fig. 5.

Diagrammi riassuntivi.

Nella fig. 6 che rappresenta le proiezioni ortogonali del solido sono riportate, su FT le temperature: sul semipiano XT le concentrazioni di $(NH_4)_2SO_4$ e su YT le concentrazioni di $(NH_4)_2B_4O_7$ espresse in gr. di sali anidri per 100 gr. di acqua.

Fig. 6.

B: punto crioidratico binario Ghiaccio, $(NH_4)_2B_4O_7 4H_2O$ (—1°.07).

C: » » » » , $(NH_4)_2SO_4$ (—19°.05).

D_1 e D_2: punto crioidratico ternario, (—19°.90)

CD_1: curva delle soluzioni sature di ghiaccio e $(NH_4)_2SO_4$.

BD_2: » » » » » » e $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$.

CM : » » » » » $(NH_4)_2SO_4$.

BN : » » » » » $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$.

D_1P_1 e D_2P_2: curve delle soluzioni sature di $(NH_4)_2SO_4$ e $(NH_4)_2B_4O_7$.
$4H_2O$.

ACD_1E e ABD_2F : **superfici delle soluzioni** sature di ghiaccio.
P_1D_1CM e FD_2P_2T: » » » » » $(NH_4)_2SO_4$.
NBD_2P_2 e P_1D_1ET: » » » » » $(NH_4)_2B_4O_7 . 4H_2O$.

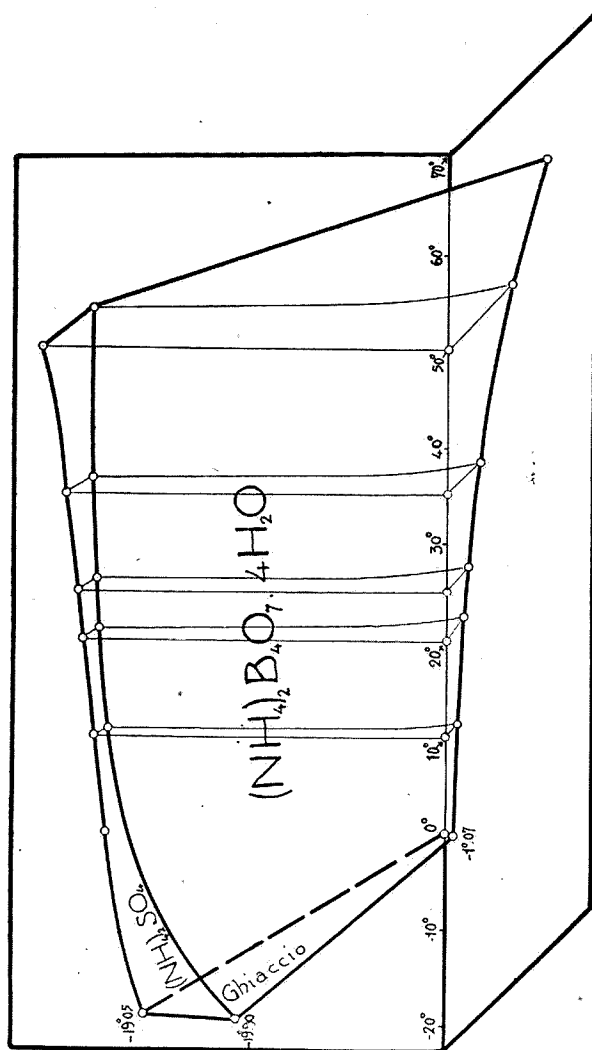



Fig. 7.

La fig. 7 dà il diagramma nello spazio, nel quale sono indicate anche le isoterme studiate.

Cenno al sistema ternario $(NH_4)_2SO_4—Na_2SO_4—H_2O$.

Questo sistema è stato studiato completamente da H. M Dawson [2]. Da uno di noi furono esaminate varie isoterme di questo sistema e precisamente quella di 10° non studiata dal Dawson e molti punti intermedi delle curve delle isoterme di 25°, 35°, 55°. I dati così raccolti, mentre possono servirci per l'esame del sistema quaternario che è lo scopo ultimo di questa serie di ricerche, non aggiungerebbero di per sè nulla di sostanziale a quanto è contenuto nel diagramma di Dawson e quindi non crediamo necessario di pubblicarli a parte: li indicheremo, ove ci occorrano, nel riferire intorno allo studio delle coppie reciproche.

Per comodità riuniamo qui i dati termometrici fondamentali del lavoro del Dawson.

I sali suddetti dànno origine a un sale doppio $(NH_4)_2SO_4.Na_2SO_4.4H_2O$. Da —19°,5 (crioidrato ternario) a —16° coesistono $(NH_4)_2SO_4$ e $Na_2SO_4 10H_2O$.

A —16° si origina il sale doppio che sussiste fino a 59°.3.

A 26°.5 si ha il punto di trasformazione $Na_2SO_4 10H_2O—Na_2SO_4$ in presenza del sale doppio.

A 59°.3 il sale doppio si decompone nei sali anidri. Il sale doppio si scioglie inalterato nell'acqua da 20° a circa 42°.

Pisa. — Laboratorio di Chimica generale della R. Università. - Dicembre 1923.

(2) Journ. of the Chemic. Soc., **113**, 675 (1918).

SBORGI U., BOVALINI E. e CAPPELLINI L. — **Per lo studio della doppia decomposizione $(NH_4)_2B_4O_7 + Na_2SO_4 \rightleftarrows Na_2B_4O_7 + (NH_4)_2SO_4$ in soluzione acquosa.**

PARTE III.

Sistema ternario $Na_2B_4O_7$, Na_2SO_4, H_2O.

Il metodo di studio di questo sistema fu quello stesso descritto nella Parte I e II per gli altri sistemi ternari [1]. Qui dove non si aveva nessun prodotto volatile le esperienze poterono estendersi per tutta la serie delle temperature e così il sistema è stato studiato dalla temperatura crioidratica a quella di ebollizione della soluzione satura di due sali.

Come al solito fu adoprato, per l'individuazione dei corpi di fondo, il metodo del resto.

Croidrati.

Il crioidrato binario $Na_2B_4O_7.10H_2O$-ghiaccio era noto: e così pure quello $Na_2SO_4.10H_2O$-ghiaccio, di cui ripetemmo la determinazione anche come controllo termometrico.

Determinammo poi il crioidrato ternario. Ci servimmo del dispositivo descritto nella parte II.

I resultati ottenuti sono riuniti nella seguente tabella.

TABELLA I.

CRIOIDRATI DEL SISTEMA $Na_2SO_4—Na_2B_4O_7—H_2O$.

CORPI DI FONDO	In 100 gr. di soluz.		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua	
	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	Na_2SO_4 gr. mol.
Ghiaccio + $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (-0°.45)	1,086	—	1,098	—	0.0545	
Ghiaccio + $Na_2B_4O_7.10H_2O$ + $Na_2SO_4.10H_2O$(—1°,38) .	0,6284	3,8328	0,6577	4,011	0,0326	0,2823
	0,6331	3,8209	0,6626	4,000	0,0329	0,2815
Ghiaccio + $Na_2SO_4.10H_2O$ (—1°,2)	—	3,85	—	4,004	—	0,2819

[1] Questa Gazzetta, **54**, I, 255 e 283.

Punto di trasformazione $Na_2SO_4 10.H_2O$—Na_2SO_4 in presenza di borato sodico.

Con metodi analoghi a quelli descritti nella Parte I determinammo questo punto. Per il solfato sodico solo avemmo come punto di trasformazione la temperatura 32°,4 trovato da diversi sperimentatori. In presenza di borace trovammo 31°,9.

La determinazione è nettissima, come mostra il seguente diagramma.

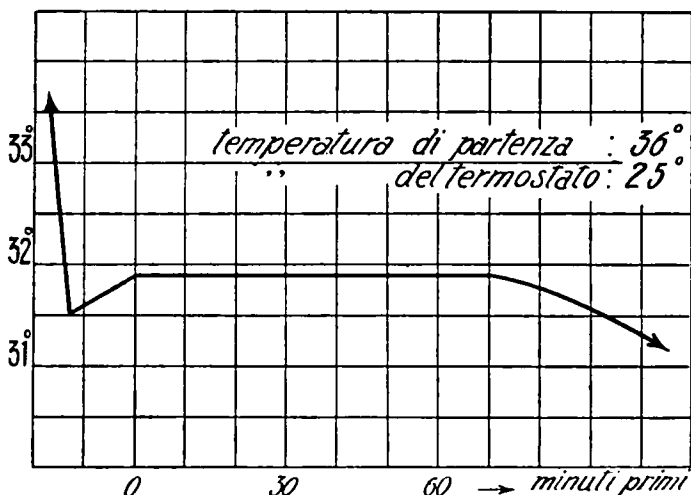



Fig. 1.

Raggiunta la temperatura costante (31°,9) estraevamo i campioni della soluzione e li analizzavamo. La composizione è quella della seguente tabella che dà la media di diverse esperienze (per i metodi analitici usati, v. dopo).

TABELLA II.

COMPOSIZIONE DELLA SOLUZIONE DELL'INVARIANTE ASSOLUTO (31°,9) CON CORPI DI FONDO: SOLFATO SODICO DECAIDRATO, SOLFATO SODICO ANIDRO, BORACE DECAIDRATO.

In 100 gr. di soluz.		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua	
$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	Na_2SO_4 gr. mol.
1,410	32,386	2,1298	48,919	0,1056	3,4433
1,401	32,380	2,1160	48,900	0,105	3,1429

Punto di trasformazione $Na_2B_4O_7.10H_2O—Na_2B_4O_7.5H_2O$, in presenza di solfato sodico.

Nella determinazione termometrica di questo punto avemmo notevoli sottoraffreddamenti, come, in generale, tutte le volte che si hanno borati. Tuttavia la temperatura di formazione (49°,3) risultò assai netta come mostra il diagramma della fig. 2.

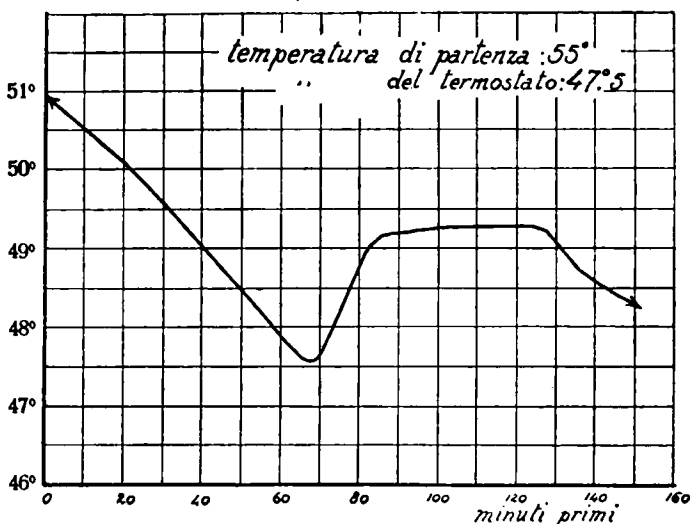



Fig. 2.

Per determinare la composizione nell'invariante assoluto, ponemmo una miscela appropriata alla temperatura di 49°,3 ed estraemmo vari campioni.

La seguente tabella III dà la composizione.

TABELLA III.

Composizione della soluzione all'invariante assoluto (49°,3) con corpi di fondo: borace decaidrato, borace pentaidrato e solfato sodico.

In 100 gr. di soluz.		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua	
$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	Na_2SO_4 gr. mol.
4,5835	29.245	6,9267	44.197	0,3441	3.1109

Determinazioni di solubilità.

Il metodo analitico usato fu il seguente. Il campione pesato veniva portato in un pallone tarato. In tutto il campione veniva titolata l'alcalinità cioè la soda del borace con HCl e metilorange. Si portava poi a volume e su una parte aliquota si titolava l'acido borico coi soliti metodi; su un'altra parte aliquota, scelta in modo da avere 1-2 gr. di solfato di bario, si determinava l'acido solforico per pesata.

I dati di solubilità del solfato sodico e del borato sodico erano noti, ma per il solfato sodico ripetemmo molte determinazioni: si trovarono alcune piccole differenze come può desumersi dalle tabelle delle isoterme, confrontando eon quanto si ha nella letteratura.

Isoterme.

Le isoterme studiate furono le seguenti: 10°, 20°, 25°, 30°, 35°, 45°, 50°, 55°, 65°, 80°: di quella a 30° e di quella a 80° vennero determinati solo gli invarianti.

Colle prime quattro si studia la zona di esistenza di $Na_2SO_4 10H_2O$, $Na_2B_4O_7 10H_2O$: con quelle a 35° e a 45° la zona di esistenza di Na_2SO_4, $Na_2B_4O_7 10H_2O$: colle altre si è nel campo di Na_2SO_4,$Na_2B_4O_7$,$5H_2O$.

Si determinarono poi le solubilità all'ebollizione dei sali singoli e dei due sali insieme: ci servimmo per questo di un largo tubo munito di un tappo a tre fori, per uno dei quali, il centrale, passava un tubetto di vetro in cui scorreva un robusto agitatore: la tenuta era assicurata con un tubetto di gomma. L'asta dell'agitatore era formata da una canna di vetro chiusa in basso ed il termometro in decimi era contenuto in questa canna: a fine poi di assicurare uno scambio rapido di calore il termometro era immerso in un liquido. Negli altri due fori del tappo erano innestati un refrigerante a ricadere e uno dei soliti tubetti con filtro di tela per la presa del campione. Raggiunta la temperatura costante si abbassava il tubetto e si estraeva il campione. I resultati di queste determinazioni all'ebollizione, che sono riportati nella tab. XIV, rappresentano la media di diverse esperienze

TABELLA IV. – TEMPERATURA 10°.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluzione		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr. di miscuglio	
	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	Na_2SO_4 gr. mol.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.
$Na_2B_4O_7.10H_2O$	1,603	—	1,629	—	0,0808	—	—	—
» »	1,086	1,843	1,118	1,898	0,0555	0,1336	40,501	0,502
» »	0,8060	4,3825	0,8501	4,622	0,0422	0,3253	37,008	1,283
	0,8034	4,3830	0,8473	4,623	0,0420	0,3254		
$Na_2B_4O_7.10H_2O$ + $Na_2SO_4.10H_2O$.	0,7055	8,3595	0,7758	9,193	0,0385	0,6471	20,43	24.90
	0,7027	8,363	0,7728	9,196	0,0383	0,6473	12,08	22,81
$Na_2SO_4.10H_2O$	—	8,4266	—	9,202	—	0,6477	—	—

isoterma di 10°
Na_2SO_4
5
10
15
20
25
30
H_2O
5
10
15
20
25
30
35
$Na_2B_4O_7$
al $Na_2B_4O_7$
$\cdot 10H_2O$

Fig. 3.

TABELLA V. - Temperatura 20°.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluz.		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr di. miscuglio	
	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	Na_2SO_4 gr. mol.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.
$Na_2B_4O_7.10H_2O$ . . .	2,520	—	2,585	—	0,1282	—	—	—
» »	2,519	—	2,584	—	0,1282	—	—	—
» »	1,108	9,238	1,236	10,304	0,0613	0,7253	28,91	4,262
$Na_2B_4O_7.10H_2O$ + $Na_2SO_4.10H_2O$.	0,9997	16,110	1,2061	19,4358	0,05988	1,3680	15,51	25,40
	0,9989	16 120	1,2064	19,4500	0,05984	1.3690		
	0,9999	16,100	1,2063	19,432	0.05983	1,3672	20,10	30,12
$Na_2SO_4.10H_2O$	—	16,195	—	19,333	—	1,3605	—	—
	—	16.250	—	19,394	—	1.3640	—	—

Na2SO4.10H2O
Isoterma di 20°
Na2SO4
al Na2B4O7
·10 H2O
H2O
Na2B4O7
5
10
15
20
25
30
35
40

Fig. 4.

TABELLA VI. - TEMRERATURA 25°.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluzione		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gl. di miscuglio	
	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	Na_2SO_4 gr. mol.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.
$Na_2B_4O_7.10H_2O$ . . .	3,087	—	3,1855	—	0,1580	—	—	—
» » . . .	2,626	1,187	2,730	1,234	0,1354	0,0868	25,11	0,784
» » . . .	2,057	3,220	2.172	3.400	0,1077	0,2392	36,41	1,214
» » . . .	1,442	9,645	1,622	10,847	0,0804	0,7686	32,45	3,787
» » . . .	1,300	12,66	1,512	14,714	0,0749	1,036	36,38	6,550
» » . . .	1,248	15,57	1,500	18,72	0,0744	1,317	36,77	4,83
» » . . .	1,229	16,76	1,499	30,44	0,0748	1,438	24,00	9,225
» » . . .	1,220	17,38	1,499	21,35	0,0743	1,502	26,16	8,899
$Na_2B_4O_7.10H_2O$ + $Na_2SO_4.10H_2O$.	1,131	21,926	1,470	28,497	0,0729	2,0058	5,518 17,30	34,97 24,85
$Na_2SO_4.10H_2O$	0,326	21,91	0,4192	28,17	0,0208	1,983	0,147	39,55
» » . . .	—	21,90	—	28,04	—	1,9736	—	—

TABELLA VII. - TEMPERATURA 30°.

CORPI DI FONDO	Composiz. della soluz.				Compos. del resto	
	In 100 gr. di soluzione		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua	
	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	Na_2SO_4 gr. mol.
$Na_2B_4O_7.10H_2O$	3,750	—	3,896	—	0,1936	—
$Na_2B_4O_7.10H_2O + Na_2SO_4.10H_2O$	1,277	28,779	1,8258	41,145	0,0907	2 896
	1,268	28,784	1,8128	41.150	0,0901	2,8965
$Na_2SO_4.10H_2O$	—	28,60	—	40,057	—	2,8195

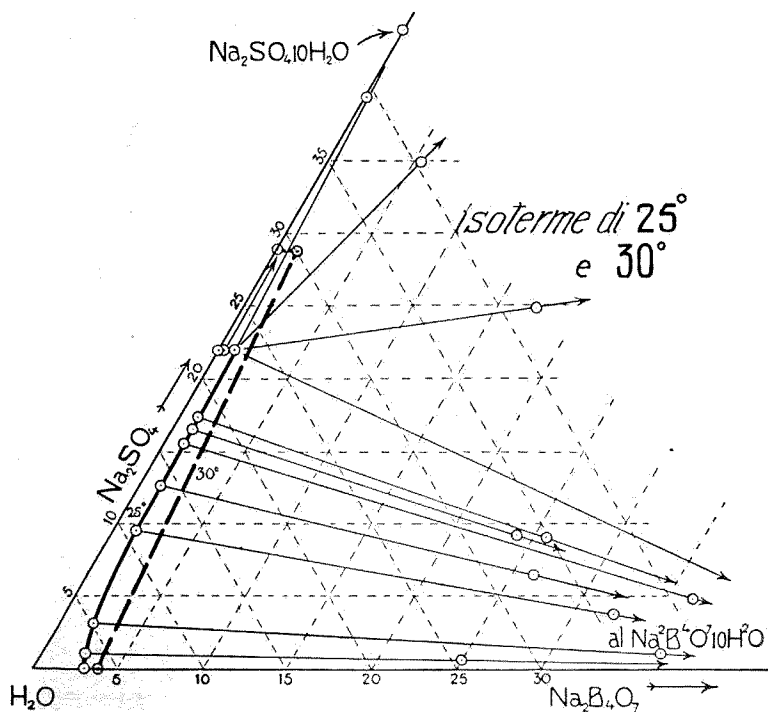



Fig. 5.

TABELLA VIII. - TEMPERATURA 35°.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluzione		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr. di miscuglio	
	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	Na_2SO_4 gr. mol.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.
$Na_2B_4O_7.10H_2O$ . . .	4,829	—	5,074	—	0,2517	—	—	—
» . . .	4,825	—	5,070	—	0,2515	—	—	—
» . . .	3,410	3,664	3,669	3,943	0,1820	0,2775	43,73	0,637
	3,400	3,667	3,659	3,946	0,1815	0,2777		
» . . .	1,798	24,18	2,429	32,67	0,1205	2,299	42,01	5,003
» . . .	1,730	26,95	2,4257	37,79	0,1203	2 660	46,74	3,470
» . . .	1,603	31,64	2,401	47,396	0,1191	3,336		
$Na_2B_4O_7.10H_2O+Na_2SO_4$	1,579	32,24	2,386	48,72	0,1183	3,429	25,25	33,18
	1,578	32,26	2,385	48,76	0,1183	3,432	6,60	66,29
	1,580	32,26	2,388	48,76	0,1185	3,432	13,79	59,21
Na_2SO_4	1.263	32,60	1,911	49,29	0,0947	3,470	0,4108	89,72
»	0,5538	32,91	0,8323	49,46	0,0413	3,482	0,439	83,52
»	—	33,07	—	49,41	—	3,478	—	—
»	—	33,08	—	49,43	—	3,479	—	—

al Na_2SO_4
isoterma di 35°
Na_2SO_4 →
al
$Na_2B_4O_7$
$\cdot 10\ H_2O$
H_2O
5
10
15
20
25
30
35
40
$Na_2B_4O_7$ →

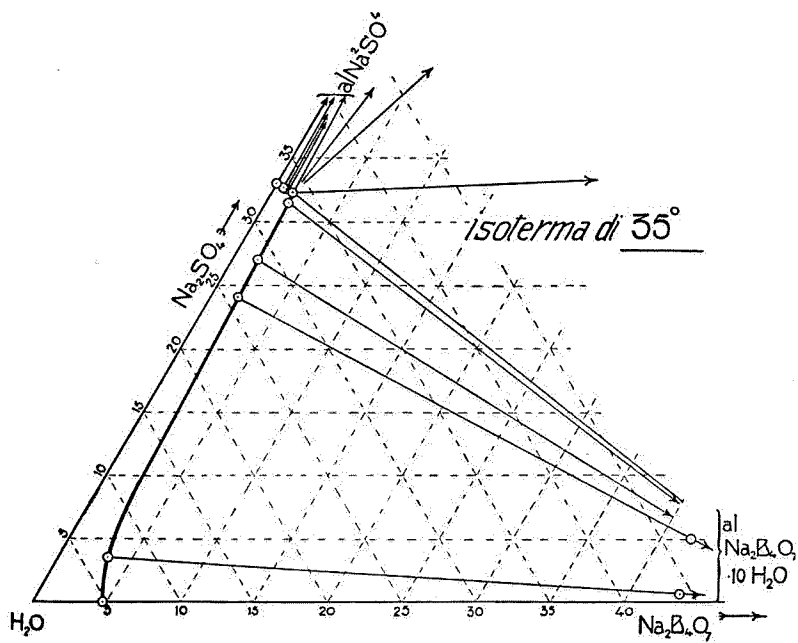



Fig. 6.

TABELLA IX. - Temperatura 45°.

Corpi di fondo	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluzione		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr. di miscuglio	
	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	Na_2SO_4 gr. mol.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.
$Na_2B_4O_7.10H_2O$	7,49	—	8,096	—	0,4022	—	—	—
»	6.361	4,2577	7,1166	4,7640	0,3536	0,3353	32,95	3,09
»	4,112	13,992	5,021	17,005	0,2494	1,1966	38,53	5,58
$Na_2B_4O_7.10H_2O + Na_2SO_4$	3.123	30,260	4,688	45,424	0.2329	3.1973	13,0	44,47
	3,126	30,031	4,6765	44,927	0,2323	3,1624	20,254	36,691
Na_2SO_4	1.145	31,273	1,6943	46,275	0,0842	3,2572	0,300	—
»	0.600	31,649	0,8856	46,713	0,0440	3,288	0,445	—
»	—	32,238	—	47,575	—	3,3488	—	—

Na_2SO_4
isoterma a 45°
80
60
40
20
20
40
60
80
H_2O
$Na_2B_4O_7\ 10H_2O$
$Na_2B_4O_7\ 5H_2O$
$Na_2B_4O_7$

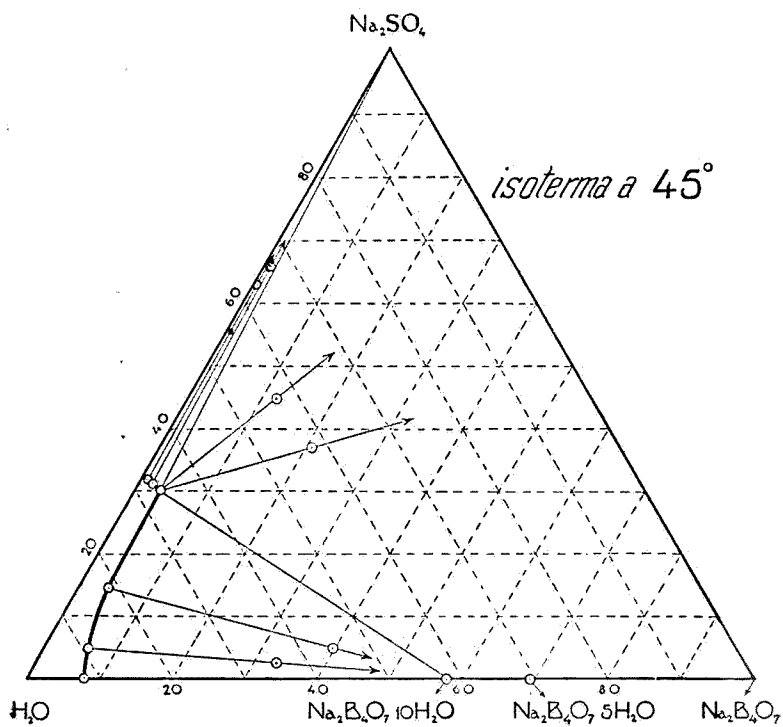



Fig. 7.

TABELLA X. – Temperatura 50°.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluzione		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr. di miscuglio	
	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	Na_2SO_4 gr. mol.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.
$Na_2B_4O_7 . 10H_2O$	9,520	—	10,522	—	0,5227	—		
» »	6,936	7,978	8,1518	9,3762	0,4051	0,6600	35,00	3,21
» »	5,116	21,171	6,9401	28,720	0,3448	2,0216	36,02	8,71
» »	4,760	25,482	6,8235	36,529	0,3390	2,5712	43,61	6,59
	4,594	29,099	6,928	43,885	0,3442	3,089	14,53	58,81
$Na_2B_4O_7 . 5H_2O + Na_2SO_4$	4,625	28,954	6,963	43,592	0,3459	3,0684		
	4,630	28,936	6,969	43,556	0,3462	3,0658	15,47	54.17
Na_2SO_4	1,872	30,618	2,773	45,354	0,1378	3,1924		
»	0,9199	31,093	1,3532	45,734	0,0672	3,219	0,8479	42,03
»	—	31,90	—	46,842	—	3,2972		

Na2SO
isoterma a 50°
80
60
40
20
20
40
60
80
H2O
Na2B4O7 10H2O
Na2B4O7. 5H2O
Na2B4O7

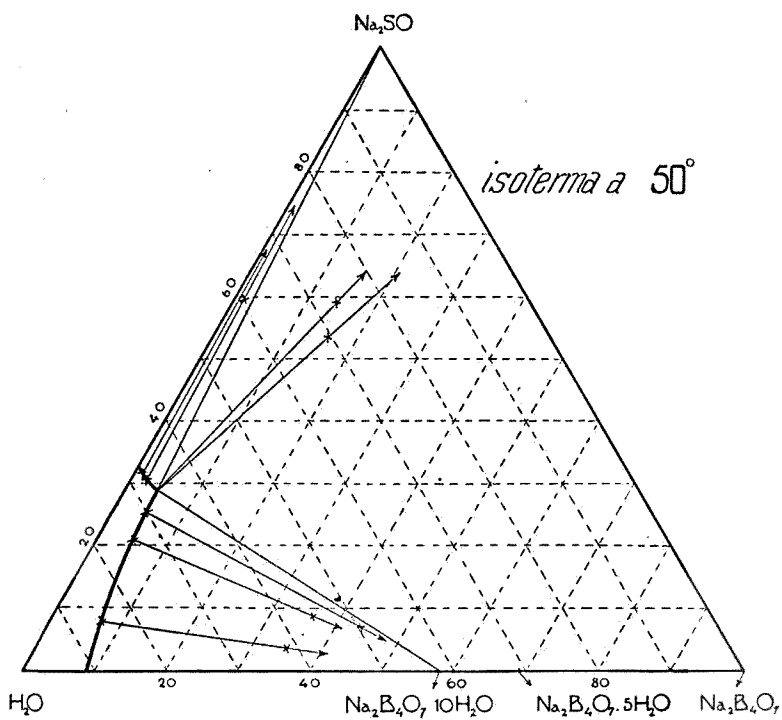



Fig. 8.

TABELLA XI. - Temperatura 55°.

Corpi di fondo	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluz.		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr. di miscuglio	
	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	Na_2SO_4 gr. mol.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.
$Na_2B_4O_7.10H_2O$ . . .	12,37	—	14,117	—	0,7002	—	—	—
» » . . .	8.473	13,052	10,797	16.632	0,5364	1,1707	39,50	4,61
$Na_2B_4O_7.10H_2O + Na_2B_4O_7.5H_2O$	8.063	16.953	10,753	22,609	0,5342	1,5914	46,73	4,45
	8,065	16,945	10,755	22.596	0,5343	1,5905	55,52	2,47
	8,015	17.000	10,758	22,680	0,5345	1,5965	59,00	2,03
	7.884	17,646	10 587	23,696	0,526	1,6679	53,48	4.51
» » . . .	7,580	18,311	10,228	24,708	0,5082	1.7392	52,40	4,98
» » . . .	7,680	20,968	10,764	29,387	0,5348	2,0685	59,72	4,85
» » . . .	7,437	21,2135	10,424	29,733	0,5179	2.0928	45,31	8,28
» » . . .	6.492	26,2263	9,649	38,9801	0,4797	2,7437	51,75	7,22
$Na_2B_4O_7.5H_2O + Na_2SO_4$	5.990	28,0720	9,0845	42,573	0,4513	2,9966	34,48	41,52
	5,987	28,0915	9,0819	42,613	0,4512	2,9994	28,55	46,07
Na_2SO_4	—	31,575	—	46,145	—	3.2480	—	—

Na_2SO_4
isoterma a 55°
80
60
40
20
20
40
60
80
H_2O
$Na_2B_4O_7\ 10H_2O$
$Na_2B_4O_7\ 5H_2O$
$Na_2B_4O_7$

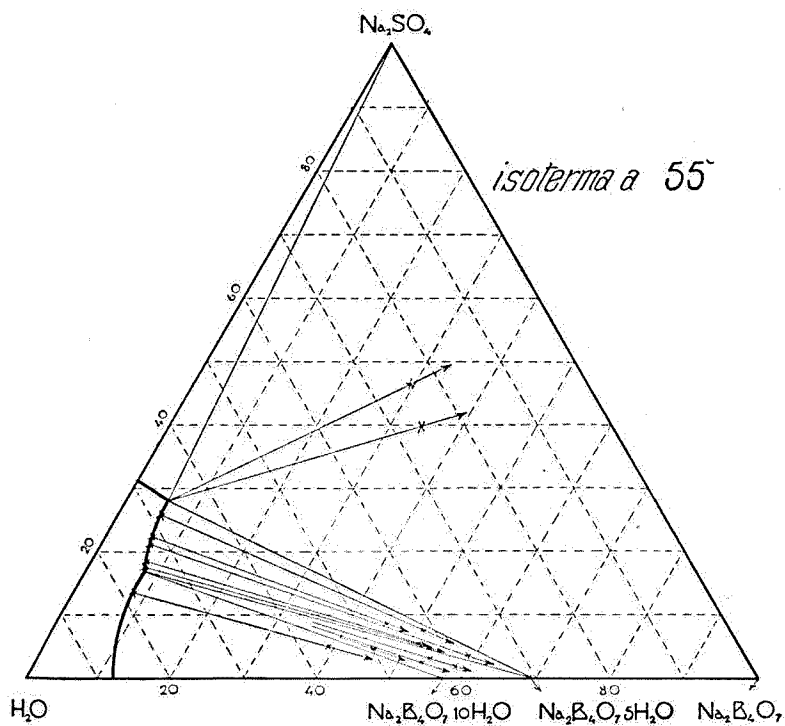



Fig. 9.

TABELLA XII. - Temperatura 65°.

CORPI DI FONDO	Composizione della soluzione						Composizione del Resto	
	In 100 gr. di soluz.		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua		In 100 gr. di miscuglio	
	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	Na_2SO_4 gr. mol.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.
$Na_2B_4O_7.10H_2O$ . . .	17,953	—	21,881	—	1,085	—	—	—
» » . . .	16,10	3,7092	20,077	4,625	0,9959	0,3256	61,501	0,502
» » . . .	15,983	3,941	19,96	4,9216	0,9901	0,3464	59,18	0,8047
» » . . .	10,457	17.075	14,43	23,562	0,7158	1,6585	54,74	4.546
$Na_2B_4O_7.5H_2O+Na_2SO_4$	7,900	26,48	12,037	40,35	0,5972	2,840	12,07	53.40
	7,909	26,45	12,048	40,30	0,5977	2,836		
Na_2SO_4	2,8645	29,37	4,227	43,34	0,2097	3,051	—	—
»	—	31,05	—	45.03	—	3,170	—	—

TABELLA XIII. - TEMP. 80°.

CORPI DI FONDO	In 100 gr. di soluz.		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua	
	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	Na_2SO_4 gr. mol.
$Na_2B_4O_7.5H_2O$	23,9	—	31,407	—	1,5604	—
$Na_2B_4O_7.5H_2O+Na_2SO_4$ . . .	14,57	22,38	23,108	34,495	1,1481	2,4985
Na_2SO_4	—	30,41	—	43,70	—	3,076

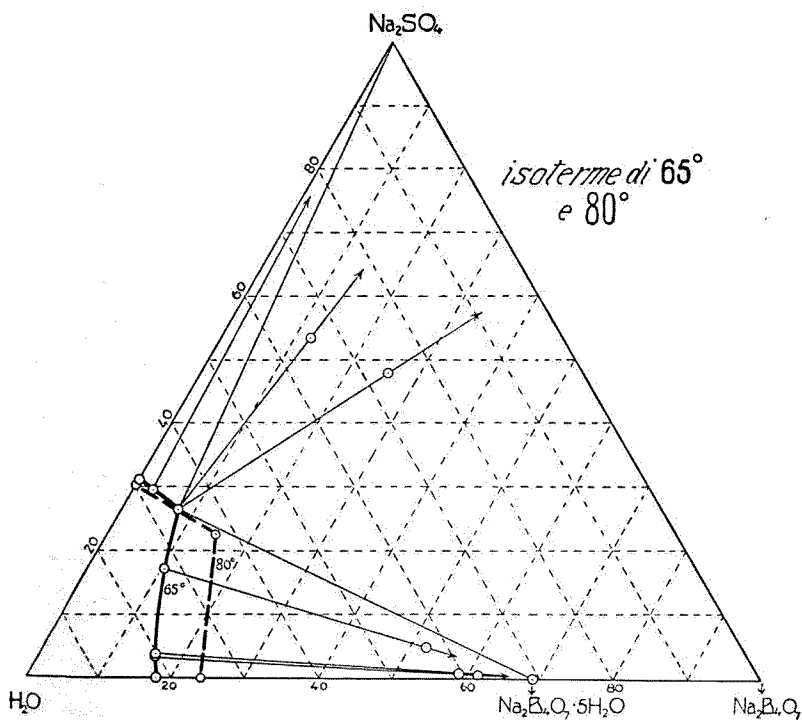



Fig. 10.

TABELLA XIV.

COMPOSIZIONE ALLA EBOLLIZIONE.

CORPI DI FONDO	In 100 gr. di soluz.		In 100 gr. di acqua		In 1000 gr. di acqua	
	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr.	Na_2SO_4 gr.	$Na_2B_4O_7$ gr. mol.	Na_2SO_4 gr. mol.
$Na_2B_4O_7.5H_2O$ (102°,9)	37,057	—	58,873	—	2,9249	—
	37,100	—	58,982	—	2,9303	—
	37,080	—	58,931	—	2,9279	—
$Na_2B_4O_7.5H_2O+Na_2SO_4$ (104°)	28,150	15,894	50.306	28,404	2.4994	1,9993
Na_2SO_4 (102°,2)	—	29,7260	—	42,3001	—	2,9777
	—	29,7160	—	42,2808	—	2,9761

Diagrammi riassuntivi.

La fig. 11 dà le proiezioni del diagramma solido in due piani ortogonali rappresentati da XT e yT. Su XT si hanno le concentrazioni di Na_2SO_4: su yT quelle di $Na_2B_4O_7$, espresse in gr. di sali anidri per 100 gr. di acqua. OT è l'asse della temperatura.

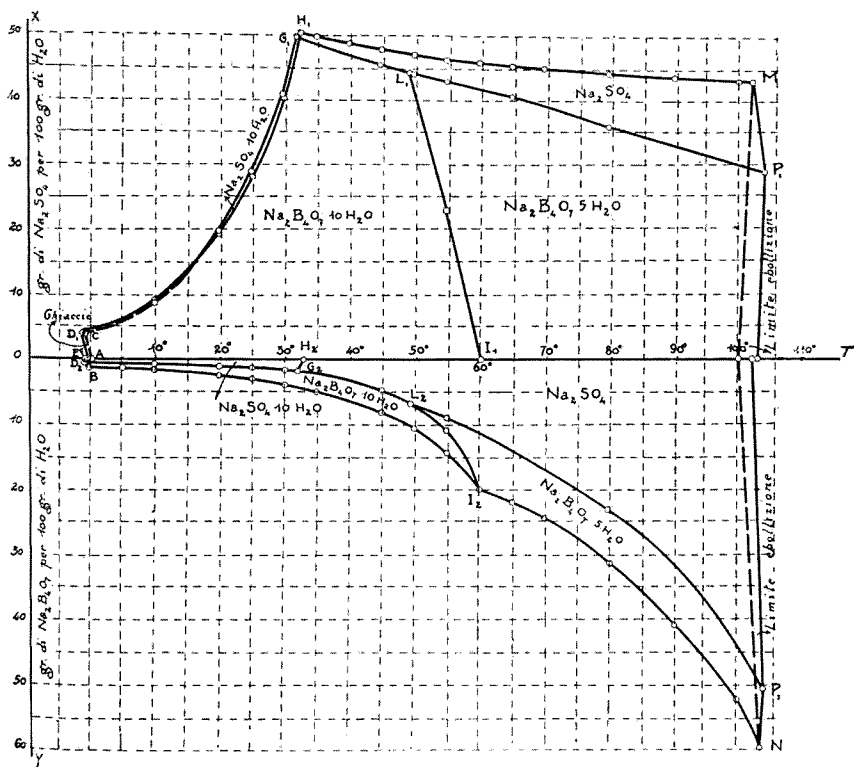



Fig. 11.

B: punto crioidratico binario: Ghiaccio, $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (—0°,45)

C: » » » » $Na_2SO_4.10H_2O$ (—1°,2)

D_1 e D_2: punti crioidratici ternari (—1°,38)

H_1 e H_2: punti di trasformazione $Na_2SO_4.10H_2O$—Na_2SO_4 a 32°,4

G_1 e G_2: » » » » in presenza di $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (31°,9)

I_1 e I_2: punti di trasformazione $Na_2B_4O_7.10H_2O$—$Na_2B_4O_7 5H_2O$ (60°)

L_1 e L_2 » » » » in presenza di Na_2SO_4 (49°,3)

M: punto di ebollizione della soluzione satura di Na_2SO_4 (102°.2)

N: » » » » » di $Na_2B_4O_7.5H_2O$ (102°,9)

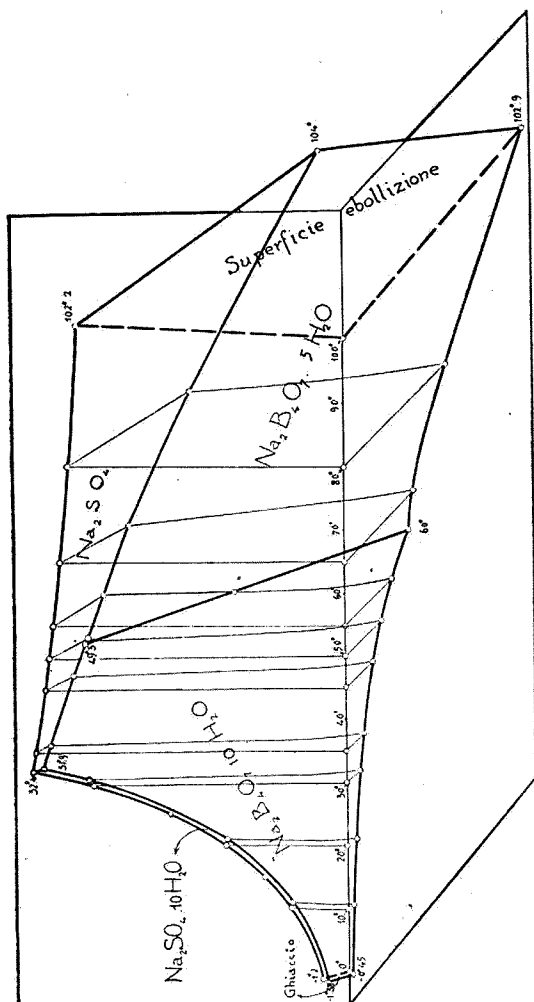
P_1 e P_2 punti » » » » di Na_2SO_4 e $Na_2B_4O_7.5H_2O$ (104°)

CD_1 : curva delle soluzioni sature di ghiaccio e $Na_2SO_4.10H_2O$
ED_2 : » » » » » e $Na_2B_4O_7.10H_2O$
CH_1 : » » » » $Na_2SO_4.10H_2O$
H_1M : » » » » Na_2SO_4
BI_2 : » » » » $Na_2B_4O_7.10H_2O$
I_2N : » » » » $Na_2B_4O_7.5H_2O$
D_1G_1 e D_2G_2 : curve delle sol. » $Na_2B_4O_7.10H_2O$ e $Na_2SO_4.10H_2O$
G_1L_1 e G_2L_2 : » » » » » e Na_2SO_4
L_1P_1 e L_2P_2 : » » » $Na_2B_4O_7.5H_2O$ e »
G_1H_1 e G_2H_2 : » » » $Na_2SO_4.10H_2O$ e »
L_1I_1 e L_2I_2 : » » » $Na_2B_4O_7.10H_2O$ e $Na_2B_4O_7.5H_2O$
ACD_1F e ABD_2E : superfici delle soluzioni di ghiaccio
$CD_1G_1H_1$ e $ED_2G_2H_2$: » » » di $Na_2SO_4 10H_2O$
$H_1G_1L_1P_1M$ e $H_2G_2L_2P_2\,T_{102^o,2}$: superfici delle soluzioni sature di Na_2SO_4
$FD_1G_1L_1I_1$ e $D_2BI_2L_2$: » » » » di $Na_2B_4O_7$.
$10H_2O$
$L_2I_2NP_2$ e $P_1L_1I_1T_{102^o,9}$: superfici delle soluzioni sature di $Na_2B_4O_7.5H_2O$
$T_{100^o}MP_1T_{102^o,9}$ e $T_{100^o}NP_2T_{102,^o4}$: superfici di ebollizione.

Nella fig. 12 si ha il diagramma solido, nel quale sono tracciate anche le isoterme studiate. È notevole il grande aumento di solubilità che subisce il borace: alla temperatura di ebollizione è diventato grandemente più solubile del solfato sodico.

Il campo di esistenza del ghiaccio è compreso tra 0°, —0°.45, —1°.2, —1°.38: quello di $Na_2SO_4 10H_2O$ tra 1°.38, —1°.2, 31°.9, 32°4: da 31°.9 e 32°.4 fino al limite di ebollizione 102°.2 e 104°, quello di Na_2SO_4: tra —1°.38, —0°.45, 49°.3 e 60° si estende il campo di $Na_2B_4O_7, 10H_2O$ e da queste due ultime temperature fino al limite di ebollizione (102°,9 e 104°) il campo di $Na_2B_4O_7.5H_2O$.

Fig. 12.

Pisa. — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. - Dicembre 1923.

SBORGI U. e STEFANINI L. — Studio della doppia decomposizione $(NH_4)_2O_4B_7 + Na_2SO_4 \rightleftarrows Na_2B_4O_7 + (NH_4)_2SO_4$ in soluzione acquosa.

PARTE IV.

Ricerche termometriche nel sistema quaternario.

Lo studio dei sistemi ternari formati ciascuno da acqua e dai sali suddetti presi due a due con ione comune, sono stati descritti nelle Note precedenti ([1]).

Si è visto come si abbiano da considerare — agli effetti delle ricerche intorno alle coppie reciproche $(NH_4)_2B_4O_7$, Na_2SO_4—$Na_2B_4O_7$, $(NH_4)_2SO_4$ — un sale doppio ([2]) il solfato ammonico sodico tetraidrato $(NH_4)_2SO_4.Na_2SO_4.4H_2O$ che nel corso di questa nota indicheremo con S. D. 4 e due sali diversamente idratati: il solfato sodico decaidrato ed anidro: ed il borato sodico decaidrato e pentaidrato.

La teoria delle coppie reciproche fa prevedere in un caso consimile un diagramma politermico assai complicato. In particolare comparità in tale diagramma il cosiddetto intervallo del sale doppio,. (confronta i diagrammi 2 e 3 di una Nota di uno di noi ([3]) nella quale è riassunta la teoria delle coppie reciproche, anche per un caso come questo in cui sia presente un sale doppio).

Nostro primo scopo fu dunque, prima di passare allo studio delle isoterme, di fissare il diagramma politermico di questo sistema, e diciamo subito che ci si è trovati quì dinanzi ad un esempio completo di applicazione della teoria delle coppie reciproche poichè nello spazio di circa 80° (da sotto — 16° a sopra + 59°,35) si passa dall'una coppia stabile all'altra, cioè si attraversa tutto l'intervallo del sale doppio: e frattanto si ha anche la disidratazione del solfato sodico decaidrato ed il passaggio da borace deca a borace pentaidrato.

La cosa è abbastanza interessante, perchè in tutti i sistemi fin qui studiati, che sono a nostra conoscenza, non si è mai potuto realizzare un diagramma completo f (t), t. Per esempio, nel caso delle ricerche classiche di Meyerhoffer e Saunders sul sistema NaCl, K_2SO_4, Na_2SO_4, KCl, questi due autori fecero esperienze fino al di là di 100° senza in-

([1]) Questa Gazzetta, **54**, I, 255, 283 e 298. ([2]) *H. M. Dawson*, J. Chem., soc. **113**, 675 (1918). ([3]) Questa Gazzetta, **51**, II, 1.

contrare il punto di trasformazione del sale doppio ed il conseguente stabilirsi della coppia NaCl, K_2SO_4 [4].

* * *

Per le coppie reciproche di sali, per le quali non si abbia formazione di sali doppi, un primo indizio della stabilità di una coppia a una data temperatura si ha, come ha dimostrato Van't Hoff [5], dal confronto del prodotto delle solubilità a quella temperatura dei sali singoli, inalzate a potenze appropriate. Questo criterio di orientamento non è più applicabile nel caso in cui si abbiano sali doppi ecc., poichè allora si è molto lontani dai presupposti da cui parte Van't Hoff circa il grado di ionizzazione dei sali presenti. Nel nostro sistema poi si ha un'altra ragione di divergenza da tali presupposti, nel fatto che nel sistema ternario $Na_2B_4O_7$, $(NH_4)_2B_4O_7$, H_2O al di sopra di circa 20° si ha un aumento reciproco nella solubilità dei due sali, ciò che è un probabile indizio di formazione di complessi con conseguente complicazione nella ionizzazione.

In base a questo si spiega come l'esame dei prodotti delle solubilità porti nel nostro caso a un indizio errato. Se si paragonano, infatti i prodotti delle concentrazioni di equilibrio dei singoli sali a 60°, cioè a una temperatura che, come vedremo, è certamente al di là dell'intervallo del sale doppio, si ha per la coppia Na_2SO_4, $(NH_4)_2B_4O_7$ un prodotto superiore a quello che si ha per l'altra coppia : questa seconda sarebbe dunque stabile. Ora tutte le altre ricerche che sono decisive portano invece al resultato opposto.

Il paragone dei prodotti delle solubilità al disotto di −16° cioè pure al di fuori dell'intervallo del sale doppio, dall'altro estremo, non può naturalmente farsi, poichè per i singoli sali si è al disotto della temperatura crioidratica.

* * *

Non potendoci attenere al criterio dei prodotti delle solubilità per fissare la stabilità delle due coppie, procedemmo alle nostre ricerche per la seguente via.

Nella fig. 1 sono rappresentati i due diagrammi politermici schematici che si hanno facendo l'ipotesi, nello schema I, che la coppia stabile a temperatura elevata sia quella borato sodico, solfato ammo-

(4) Z. ph. Ch. **28**, 453 (1899). (5) Z. ph. Ch. 3, 482 (1889) e anche Vorles. über Theor. und phys. Chem. vol. I, 160.

nico: nello schema II che sia stabile invece, a temperatura elevata, l'altra coppia.

In questi schemi indichiamo colle iniziali i vari sali [6]. Della idratazione dei sali non ci occupiamo in questi schemi e ne parleremo dopo.

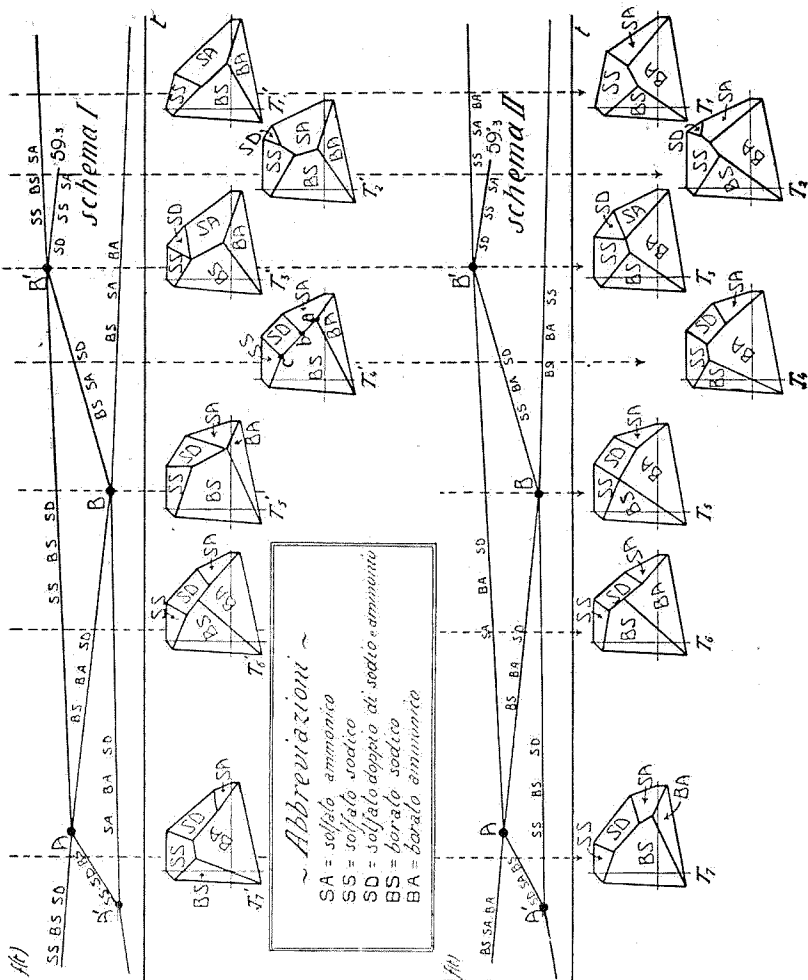



Fig. 1.

[6] Indichiamo S. D. 4 semplicemente con S. D.

Sulle coordinate ortogonali sono riportate la temperatura (sulle asscise): ed una funzione qualunque della temperatura, sulle ordinate (confr. fig. 2 e 3 della Nota citata). Le intersezioni delle curve politermiche colle tratteggiate parallele all'ordinata corrispondono, per ogni isoterma, agli invarianti quaternari che compariscono nell'isoterma stessa: e così là dove la tratteggiata taglia, per es., la curva SA, BA, SD, nell'isoterma corrispondente si ha un invariante nel quale si hanno come corpi di fondo solfato ammonico, borato ammonico e sale doppio. Alcune isoterme schematiche sono rappresentate in proiezione nella nostra figura (col metodo di rappresentazione di Löwenherz) ([7]) in rispondenza alla temperatura della tratteggiata. Là dove la tratteggiata attraversa un punto come per es. B, dove si tagliano varie politermiche, si ha naturalmente un invariante assoluto, cioè un punto dove coesistono in equilibrio colla soluzione 4 fasi solide (i 4 sali diversi delle quattro curve).

Nel costruire i diagrammi schematici I e II abbiamo seguito le seguenti considerazioni. Qualunque sia la coppia stabile a temperatura elevata, il diagramma politermico deve essere necessariamente suddiviso in varie zone essenziali.

In B′ si ha il punto nel quale il sale doppio (S. D. 4) coesiste come corpo di fondo col solfato sodico, col solfato ammonico e con un terzo sale, che è borato sodico nello schema I, borato ammonico nello schema II. A destra di B′ (temperatura T_3) il sale doppio esisterà fino alla temperatura di equilibrio del sale doppio con solfato sodico e solfato ammonico in assenza di ogni altro sale, cioè fino alla temperatura di 59°,3 nota dallo studio del sistema ternario $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, H_2O.

Cosicchè procedendo da destra a sinistra, si avranno dapprima fino alla temperatura di 59°,3 i quattro sali Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ (il borato sodico esisterà solo pentaidrato, fino a 60°). Nello schema I la coppia stabile è BS—SA e perciò nella isoterma schematica rispondente a T_1 i campi di esistenza dei due sali si toccano): nello schema II la coppia stabile è l'altra. A 59°,3 si origina S. D. 4: e dopo, il campo di esistenza di esso si allarga (V. isoterme schematiche rispondenti a T_2) fino a che raggiunge il campo di BS nello schema I, di BA nello schema II (temp. T_3). La tratteggiata T_3 passa ora attraverso il punto B′.

Il campo di S. D. 4 si allarga ora separando quella di SS da SA, ma tuttavia rimangono limitrofi i campi di SA e BS nello schema I, di SS e BA nello schema II (es. temp. T_4). Questo continua fino alla

([7]) Confr. *U. Sborgi* e *C. Franco* Nota citata, pag. 22 e seg.

temperatura T_5, nel qual punto (invariante assoluto) il campo di SD viene a confinare simultaneamente con quello di SA, BS, BA nello schema I, con quello di SS, BA, BS nello schema II. E' il punto in cui la coppia stabile a temperatura elevata (BS, SA nello schema I: BA, SS nello schema II) finisce di esistere: si entra nell'intervallo del sale doppio: nel diagramma politermico questo è rappresentato dal punto B. Da B ad A si è nell'intervallo del sale doppio, là dove nessuna delle due coppie è stabile: i diagrammi isotermici sono identici nei 2 schemi (T_6).

Anche le curve politermiche portano gli stessi sali: ma è da notare che le curve che convergono in A nello schema I sono quelle che invece convergono in B nello schema II e inversamente. Di questo fatto ci potremo servire in seguito per stabilire, già dallo studio delle isoterme dell'intervallo di trasformazione, quale sia la coppia stabile a t elevata.

In A termina l'intervallo del sale doppio (l'isoterma corrispondente non è disegnata, ma è facile a immaginarsi anche semplicemente confrontando la T_6 colla T_7).

In A e al disotto di A è stabile la seconda coppia (SS, BA nello schema I: SA, BS nello schema II).

In A' il sale doppio è in equilibrio coi suoi componenti (che ora sono $(NH_4)_2SO_4$, $Na_2SO_4 . 10H_2O$) in presenza di un 4° sale, che è BA nello schema I, BS nello schema II: dopo di che il campo del sale doppio comincerà a scomparire dal contatto con BA (o con BS) finchè in vicinanza della temperatura in cui è in equilibrio coi soli suoi componenti (–16°) [8] scomparirà del tutto.

A temperatura più bassa rimarranno i 4 sali semplici (si avrà $Na_2SO_4 . 10H_2O$ e $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$) essendo stabile la coppia SS, BA in I la coppia SA, BS in II.

* * *

Tali essendo i due schemi politermici possibili, una serie di esperienze termometriche poteva condurci a stabilire non solo quali fossero le temperature rispondenti ai punti fondamentali del diagramma (tra le quali quelle dei punti di idratazione dei sali non segnati negli schemi I e II), ma anche a decidere a quale dei due schemi rispondesse il nostro sistema.

(8) *Dawson* loc. cit.

Potrebbe sembrare che per risolvere questa seconda questione la via più semplice fosse stata quella di costruire, con esperienze di solubilità una isoterma al di là o al di quà dell'intervallo del sale doppio; questo infatti ci avrebbe subito detto quale fosse la coppia stabile nell'una zona e nell'altra.

Ma varie ragioni si opponevano a fare di questo la prima base delle nostre ricerche: a temperatura elevata i fenomeni idrolitici e la conseguente perdita di ammoniaca rendono tutt'altro che sicure le determinazioni di solubilità: a temperatura bassa si sarebbe presentata la difficoltà del raggiungimento dell'equilibrio in un sistema così complicato: sarebbe stato malagevole mantenere la temperatura costante per un tempo sufficientemente lungo: ed infine, per la scelta della temperatura, si sarebbe dovuto conoscere la temperatura rispondente al punto A, ciò che avrebbe implicato le ricerche termometriche preliminari. Questo vale anche per la scelta della temperatura oltre B.

Più semplice dunque era partirsi senz'altro dalle ricerche termometriche.

* * *

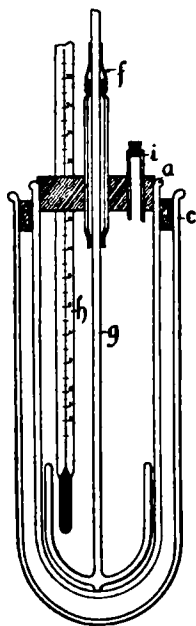



Fig. 2.

Per queste ricerche ci siamo serviti dell'apparecchio della fig 2: *a* è una provetta chiusa con un tappo a tre fori: la provetta generalmente adoprata era del diametro di 38 mm. e alta 130 millimetri: per uno dei fori passava un termometro *h*: per un altro un tubicino *i* attraverso il quale si potevano gettare nel miscuglio cristallini della sostanza trasformantesi: per il terzo un robusto agitatore ad àncora che si poteva muovere in giro rastrellando le pareti e muovere dall'alto in basso: la figura mostra in qual modo fosse assicurata la tenuta per mezzo di un tubetto di gomma.

La provetta era posta in una provetta più larga *c* nella quale si trovava aria o un liquido appropriato a seconda dei casi.

Adoprammo un termometro in decimi per le temperature elevate: per le temperature basse un termometro di Beckmann.

Il procedimento delle esperienze era l'usuale: ponevamo la provetta contenente il miscuglio in un bagno a temperatura superiore a

quella dell'invariante cercato per un tempo sufficientemente lungo. Trasportatata poi in un termostato o in un miscuglio frigorifero a temperatura appropriata, si facevano le letture a intervalli regolari servendoci di un contasecondi.

Le esperienze preliminari furono quelle volte a decidere tra lo schema I e il II.

Accenniamo sommariamente ad alcune delle esperienze preliminari. Il primo punto che determinammo fu il punto B' e per individuarlo ci partimmo da un miscuglio di sale doppio, solfato sodico, solfato ammonico, borato sodico ed acqua. La temperatura a cui coesistono il sale doppio e i suoi componenti anidri è 59°,3 [9]. In presenza di borato sodico noi avemmo nella curva di raffreddamento una sosta nettissima un po' sopra a 55°. Ma questo era ben lungi dal dimostrare che lo schema da adottare fosse il I, nel quale appunto coesistono i 4 sali suddetti, perchè non essendo stata aggiunta una quantità di borato sodico tale da consumare per eventuale doppia decomposizione tutto il solfato ammonico, poteva sempre darsi che, avvenuta tale doppia decomposizione, ci trovassimo invece ad avere solfato sodico, solfato ammonico, sale doppio e borato ammonico (v. isoterma T_3: schema II). Infatti anche partendo da solfato sodico, solfato ammonico, sale doppio, borato ammonico e acqua avemmo una sosta nettissima a 55°,7 (daremo dopo la curva di raffreddamento). Varie riprove, eseguite con cariche diverse, ci confermarono poi subito che con tutta probabilità la temperatura di 55°,7 rispondeva all'invariante B' dello schema II.

Ottenuto questo primo dato, passammo allo studio dei fenomeni di idratazione del borace, il primo dei due sali che, scendendo la temperatura, passa alla forma più idratata.

Come è noto dai sistemi binari e ternari (V. Parte II e III) il punto di trasformazione del borace deca in penta è circa 60°: in presenza di solfato sodico è 49°,3: in presenza di borato ammonico è 50°,55. Si trattava ora di vedere il punto di trasformazione in presenza anche di un terzo sale. Ammettendo lo schema I, gli aggruppamenti possibili sarebbero stati quelli indicati con *a*, *b*, *c* nella isoterma T_4 dello schema I. Infatti il campo del borace decaidrato deve, al disotto di 60°, estendersi e invadere il campo del borace pentaidrato fino a toccare, nel caso di T_4 schema I, i punti *a*, *b*, *c*: in *a* allora, per es., si avrebbe, al punto di trasformazione, borace deca, borace penta, solfato ammonico e borato ammonico.

(9) *Dawson* loc. cit.

Per quanto ora cercassimo con cariche fatte in diversi rapporti di realizzare i punti *a*, *b*, e *c*, non constatammo mai nella curva di raffreddamento una sosta apprezzabile. Soltanto se la miscela era stata scaldata al di sopra di 56° avemmo varie volte una sosta più o meno fugace in vicinanza di 55°. Evidentemente, non essendo stabile la coppia supposta nello schema I, avveniva doppia decomposizione tra il solfato ammonico e il borato sodico e, quando i rapporti tra i sali posti a reagire lo permettevano, si ricadeva nell'invariante B'.

Sperimentando invece secondo lo schema II, ponendo cioè nella provetta un miscuglio di borato sodico, borato ammonico, solfato sodico e una conveniente quantità di acqua (V. isoterma T_4: schema II) avemmo una sosta nella curva di raffreddamenfo.

In breve: tutte le esperienze termometriche eseguite in base allo schema I dettero resultati negativi, eccetto quei casi in cui dati i rapporti dei sali e dell'acqua, nel miscuglio posto in provetta ci fosse possibilità che, per doppia decomposizione, si ricadesse nello schema II: le esperienze eseguite in base allo schema II dettero resultati positivi. Facemmo anche alcune esperienze di riprova: per esempio questa: mescolando sale doppio e borace in proporzioni tali che il borace sia stechiometricamente superiore al sale doppio, è facile vedere che, se sussiste lo schema II, non si deve avere — quando si scaldi a temperature di circa 60° e poi si raffreddi — nessuna stasi termometrica a 55°,7 ed una stasi a temperatura più bassa rispondente all'inizio dell'intervallo del sale doppio.

Sussistendo lo schema I si deve avere stasi a 55°,7.

L'esperienza ci dimostrò che si era appunto nel primo caso: e la stasi fu constatata in vicinanza di 38°,7, che è appunto come dopo vedremo, l'inizio dell'intervallo del sale doppio.

* * *

Stabilito così che la coppia stabile a temperatura elevata era quella costituita da borato ammonico e solfato sodico, cioè che lo schema politermico era il II, ecco le esperienze che eseguimmo per fissarne i punti fondamentali.

I. Ricerca della temperatura di trasformazione di S. D. 4 nei sali anidri in presenza di $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$.

Abbiamo già accennato a queste esperienze: diamo qui una curva di raffreddamento (fig. 3).

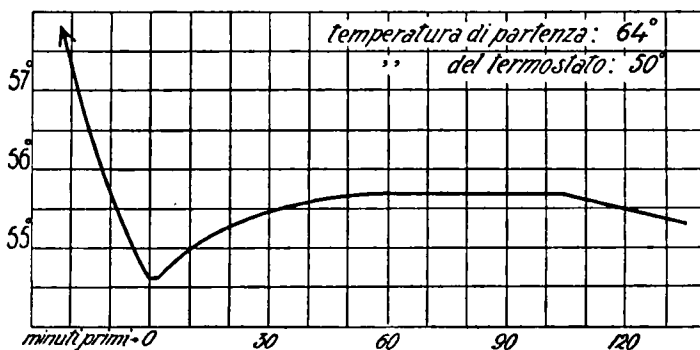



Fig. 3. [10]

Come si vede si è avuto un sottoraffreddamento: ma la sosta a 55°,7 è nettissima. Si ha dunque:

TABELLA I.

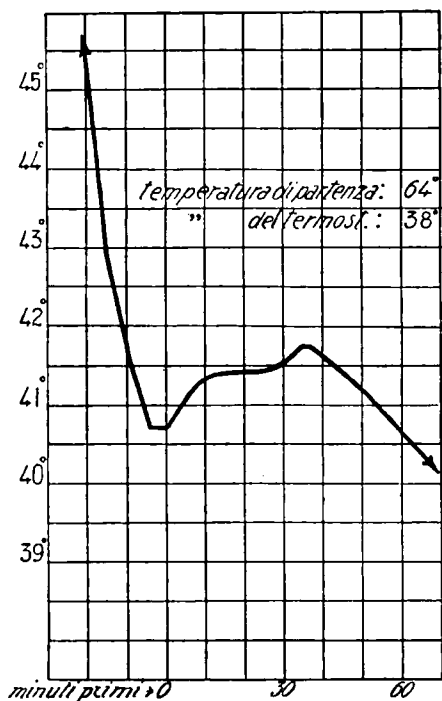
Invariante	Fasi solide all'equilibrio	Temperature
a	$(NH_4)_2SO_4.Na_2SO_4.4H_2O-Na_2SO_4-(NH_4)_2SO_4$ (Dawson)	59°,3
b	$(NH_4)_2SO_4.Na_2SO_4.4H_2O-Na_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	55°,7

[10] In questa e nelle figure seguenti diamo solo quel tratto della curva di raffreddamento che corrisponde alla sosta.

2. Ricerche sulla temperatura di trasformazione del borace deca in borace pentaidrato.

I punti di trasformazione 1° del borace deca in penta, da solo, 2° in presenza di solfato sodico, 3° in presenza di borato ammonico ci erano noti dallo studio dei sistemi binari e ternari e sono riportati nella seguente tabella II.

Fig. 4.

Nella ricerca del punto di trasformazione in presenza di borato ammonico e di solfato sodico constatammo notevoli sovraraffreddamenti che si interruppero con difficoltà aggiungendo cristallini di borace decaidrato. Già fino dal sistema binario è stata osservata per il borace questa tendenza a equilibri metastabili (confr. Parte III). Le temperature a cui si risaliva dopo il sopraraffreddamento erano diverse da esperienza a esperienza e differivano di 1° e anche di 2°.

La curva della fig. 4 ottenuta col seguente miscuglio: $Na_2B_4O_7 10\ H_2O$ gr. 20: Na_2SO_4 gr. 5,7: $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ gr. 3,5: H_2O gr. 5, dà il massimo dei valori ottenuti nelle varie esperienze (41°,7): ed è questo che prendiamo come temperatura di trasformazione.

Nella seguente tabella sono riuniti i resultati.

TABELLA II.

Invariante	Fasi solide all'equilibrio	Temperature
—	$Na_2B_4O_7.10H_2O - Na_2B_4O_7.5H_2O$	60°ca
c	$Na_2B_4O_7.10H_2O - Na_2B_4O_7.5H_2O - Na_2SO_4$	49°,3
d	$Na_2B_4O_7.10H_2O - Na_2B_4O_7.5H_2O - (NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	50°.55
e	$Na_2B_4O_7.10H_2O - Na_2B_4O_7.5H_2O - Na_2SO_4 - (NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	41°,7

Ricerche sulla temperatura di trasformazione del solfato sodico decaidrato in solfato sodico anidro.

Al contrario di quanto si ha per il borace, la trasformazione del solfato sodico deca in anidro si compie con estrema nettezza e si può individuare con tutta facilità per via termometrica. Il punto di trasformazione in presenza di borace (31°,9) era già stato studiato nella Parte III di questo lavoro. Il punto di trasformazione in presenza di sale doppio (26°,5) era noto dal lavoro citato di Dawson.

La scelta del terzo sale (borato sodico o borato ammonico) col quale sperimentare in presenza di sale doppio e solfato sodico, dipendeva dalla temperatura dell'invariante B, come è facile vedere dallo schema II. Essendosi ora constatato, in base alle esperienze che descriveremo nel prossimo paragrafo, che il punto B risponde alla temperatura di 38°,7 e che quindi l'idratazione del solfato sodico era prima di tutto da ricercarsi nell'intervallo del sale doppio, rivolgemmo le nostre ricerche all'invariante: solfato sodico decaidrato, solfato sodico anidro, sale doppio, borato sodico.

Diamo nella seguente fig. 5 una delle curve di raffreddamento ottenuta col seguente miscuglio $Na_2SO_4 10H_2O$: 25 gr. ca, $Na_2B_4O_7.10H_2O$ 5 gr. ca, S. D. 4 25 gr. ca.

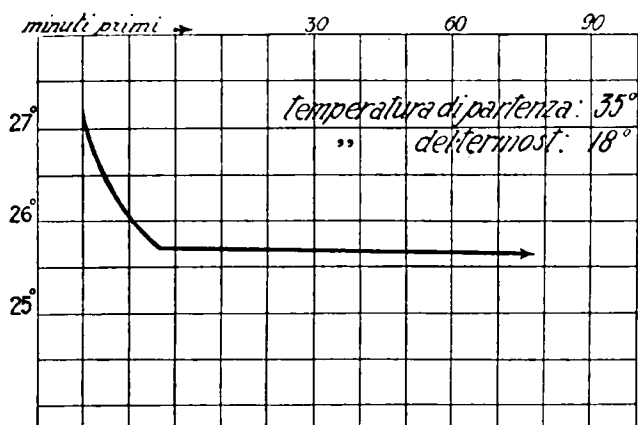



Fig. 5.

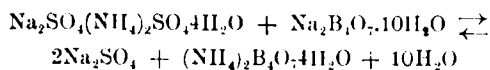
Riportiamo poi nella Tabella III i dati inerenti alla idratazione del solfato sodico.

TABELLA III.

Invariante	Fasi solide all'equilibrio	Temperature
—	$Na_2SO_4.10H_2O—Na_2SO_4$	32°,4
f	$Na_2SO_4.10H_2O—Na_2SO_4$—S. D. 4. . . .	26°,5
g	$Na_2SO_4.10H_2O—Na_2SO_4—Na_2B_4O_7.10H_2O$.	31°,9
h	$Na_2SO_4.10H_2O—Na_2SO_4$ – S. D. 4 – $Na_2B_4O_7.10H_2O$.	25°,7

Ricerche sulle temperature che delimitano l'intervallo del sale doppio.

Le determinazioni fatte per la ricerca della temperatura alla quale si ha l'equilibrio.

$$Na_2SO_4(NH_4)_2SO_4 4H_2O + Na_2B_4O_7.10H_2O \rightleftarrows 2Na_2SO_4 + (NH_4)_2B_4O_7 4H_2O + 10H_2O$$

cioè della temperatura più alta tra le due che delimitano l'intervallo del sale doppio portano a valori sufficientemente concordanti che oscillano intorno a 38°,5. Per le ultime tre determinazioni che sono le più attendibili, eseguite con due cariche in rapporti diversi dei vari sali, ottenemmo i seguenti valori: 38°,7, 38°,5, 38°,4. La fig. 6 mostra la curva di raffreddamento per la determinazione che dette il più alto valore.

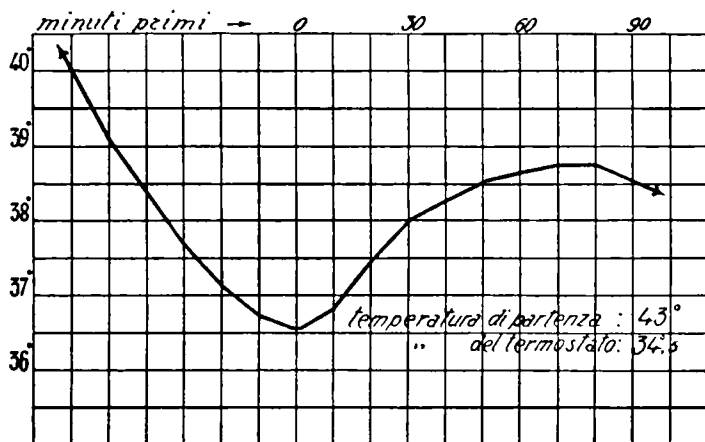



Fig. 6.

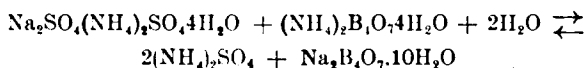
Essa fu eseguita con la seguente miscela:

S. D. 4—20 gr., $(NH_4)_2B_4O_7 4H_2O$—10 gr., Na_2SO_4—8 gr., H_2O—10 gr.

In questa esperienza, meglio ancora che nelle precedenti, si notò che, scendendo a 38°,5, la miscela cominciò a farsi meno fluida: dopo un po' non si poteva più agitare.

Ciò è in accordo con quanto si vede nella reazione sopra indicata: da destra a sinistra si ha scomparsa di acqua.

La ricerca dell'altro estremo dell'intervallo del sale doppio, del punto cioè dove si ha l'equilibrio

$$Na_2SO_4(NH_4)_2SO_4 4H_2O + (NH_4)_2B_4O_7 4H_2O + 2H_2O \rightleftarrows$$
$$2(NH_4)_2SO_4 + Na_2B_4O_7.10H_2O$$

fu assai laborioso, come in genere tutte quelle a bassa temperatura. Adoprammo un termometro in decimi fino a circa 0°: poi adoprammo

un Beckmann in centesimi di grado: e percorremmo così di 5° in 5°, tutto l'intervallo di temperatura da +5° fino a circa —12°. Come mostra la seguente figura 7 si ha una lieve sosta, dopo un piccolo sottoraffreddamento, a —11°,3. In altra esperienza avemmo valori consimili: e le curve avevan tutte lo stesso andamento di quelle della figura 7. Dobbiamo aggiungere che in molte esperienze ci fu impossibile ritrovare la stasi suddetta a —11° circa: differenze anche piccole nella velocità di raffreddamento, composizione della miscela di partenza con quantità diversa di solidi e di acqua (cioè variazione delle masse relative aventi calore specifico diverso) portavano ad un ritardo nel passaggio all'equilibrio e non si aveva più nessuna sosta netta. Ci riserviamo anzi, di controllare questo punto con esperienze di solubilità.

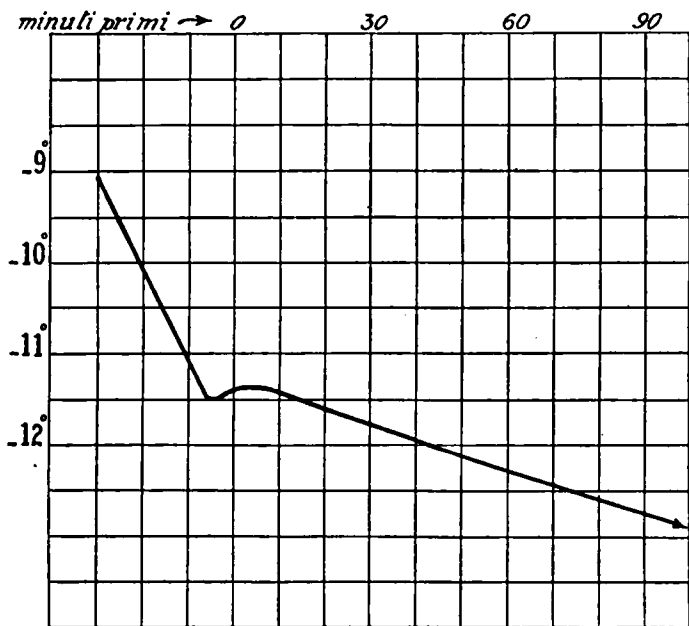



Fig. 7.

I due estremi dell'intervallo del sale doppio sono pertanto:

TABELLA IV.

Invariante	Fasi solide all'equilibrio	Temperature
i	S. D. 4 — $Na_2B_4O_7.10H_2O$ — Na_2SO_4 — $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	38°,7
l	S. D. 4 — $Na_2B_4O_7.10H_2O$ — $(NH_4)_2SO_4$ — $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	-11°,3

Ricerche sulla temperatura di scomposizione del sale doppio in $Na_2SO_4 10HO_2$ e $(NH_4)_2SO_4$ in presenza di borace.

Tutte le esperienze fatte per questa ricerca non hanno portato a nessun resultato che possa dirsi decisivo, benchè più volte percorressimo tutto l'intervallo di temperatura da —10° a —20°, sperimentando con diverse appropriate miscele di sali. Presumibilmente si ha una enorme lentezza di trasformazione a questa temperatura.

Ma il punto cercato che indicheremo con *m* nello schema politermico della figura seguente, non deve essere notevolmente lontano dalla temperatura di —16° alla quale, secondo il dato di Dawson, si compie la scomposizione su indicata, in assenza di borace, perchè la solubilità del borace a temperatura così bassa è piccolissima. Ritorneremo su questo punto dopo compiute le determinazioni di solubilità.

Diagramma politermico.

La fig. 8 riassume tutti i resultati delle presenti ricerche e dà il diagramma politermico completo (a meno del punto m suddetto). Questo diagramma correda lo schema II dei dati termometrici rispondenti agli invarianti, compresi quelli dei fenomeni di idratazione. L'andamento delle curve è schematico: esso verrà fissato dalle ricerche di solubilità, cioè da una f (t) che ricaveremo da tali ricerche.

Fig. 8.

(N. B. — Il punto *m*, erroneamente indicato in rispondenza della temperatura —14°, dovrebbe essere spostato a sinistra, cioè in rispondenza di circa —16° (V. Pag. 336)).

Riassumendo i dati contenuti nel diagramma si ha quanto segue :

Al di sopra di 59°,3 (punto a) si hanno i sali SA, SS, BA4, BS5 : la coppia stabile è SS.—BA4.

A 59°,3 (a) entra in campo il sale doppio S. D. 4.

A 55°,7 (b) il campo del sale doppio è giunto in contatto col campo del borace pentaidrato.

Sotto 55°,7 il campo del sale doppio si interpone tra quelli di SS e SA. Frattanto a 50°,55 (d) il borace decaidrato già originato a 60° raggiunge il campo del BA4 : a 49°,3 (c) quello di Na_2SO_4 : a 41°,7 li tocca simultaneamente tutti e due.

Sotto 41°,7 è scomparso il B. S. 5: rimane solo il B. S. 10.

A 38°,7 (i) si entra nell'intervallo del sale doppio.

A 32°,4 comincia a comparire il solfato sodico decaidrato, il campo del quale tocca a 31°,9 (g) il campo di B. S. 10, a 26°,5 (f) quello del sale doppio, a 25°,7 (h) simultaneamente questi due campi. Dopo 25°,7 il solfato sodico anidro è scomparso.

A —11°,3 (l) si è all'altro estremo dell'intervallo del sale doppio.

A —16° il sale doppio si decompone. Sotto — 16° rimangono i sali SA, SS.10, BA_4, BS.10: la coppia stabile è SA—BS.10.

Nel punto *m*, molto vicino a -16°, il sale doppio è simultaneamente in presenza dei suoi componenti ($Na_2SO_4.10H_2O$, $(NH_4)_2SO_4$) e di BS.10.

* * *

Stabiliti così i punti fondamentali del sistema, ci era più chiara la via per procedere allo studio delle varie isoterme, per mezzo di ricerche di solubilità.

Questo studio, già ormai a buon punto, verrà pubblicato prossimamente.

Pisa. — Laboratorio di Chimica generale della R. Università. - Dicembre 1923.

DIRETTORE : Prof. Domenico Marotta

Roma, 1924 - Tip. Editrice "Italia„ - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39)

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il nume del volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897) Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volum Es.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo.

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov. %: C 71.42 H 4,77 N 20.00;
per $C_{25}H_{20}ON_6$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Analyst . . . . - The Analyst.
Ann. . . . . - Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim. . . . . - Annales de Chimie.
Ann. chim. anal. chim. appl. . . . - Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
Ann. chim. applicata . . . . . . - Annali di Chimica applicata.
Ann. fals. . . . . - Annales des falsifications.
Arch. farm. sper. . . . . - Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm. . . . . - Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei . . . . - Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci. . . . - Atti della Societa italiana per il progresso delle scienze.
Ber. . . . . - Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges. . . . . - Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z. . . . . - Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim. . . . . - Bulletin de la Société chimique de France.
Bull. soc. chim. Belg. . . . . . - Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania . . . . . - Buletinul societătei de chimie din Romania.
Chem. News . . . . - Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr. . . . . - Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg. . . . . - Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie . . . . . . - Chimie & Industrie.
Compt. rend. . . . . - Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences
Elektrochem. Z. . . . . - Elektrochemische Zeitschrift.
Gazz. chim. ital. . . . . - Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata . . . . - Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta . . . . . . - Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. - Iron and Steel Institute. Carnegie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc. . . . . . . - Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc. . . . . - Journal of the Chemical Society. (London).
J. chim. phys. . . . . - Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg. . . . . - Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem. . . . . - Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind. . . . . . . - Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z. . . . . - Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh . . . . - Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient. . . . . - Moniteur scientifique.
Pharm. Post . . . . - Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg. . . . . - Pharmaceutische Zeitung.
Radium . . . . - Radium.
Rec. trav. chim. . . . . - Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim. . . . . - Revue des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei . . . . . . - Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital. . . . . . - Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem. . . . . - Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem. . . . . - Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem. . . . . - Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem . . . . - Zeitschrift für physiologischenhemie. Chemie.

ANNO LIV. MAGGIO 1924 Fasc. V.

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviaizoni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Charrier G. e Beretta A. — Preparazione dell'acido difenico (O_2-difenildicarbossilico). (29 V·924).

Francesconi L. e Ciurlo A. — Comportamento dell'acetilene con l'azoto. (5-V-924).

Levi G. R. — Il reticolo cristallino dell'ossido manganoso. (29-IV-924).

Levi G. R. e Natta G. — Azione del solfuro di Al su alcuni composti organici. (25-IV-924).

Quartaroli A. — Nuove ricerche sull'autocatalisi. (14-V-924).

Tognazzi V. — Calconi e idrocalconi. (26-IV-924).

ODDO Bernardo e CRIPPA G. B. — **Sul discatolo. - X nel gruppo dell'indolo.**

In un lavoro precedente ([1]) uno di noi, trattando delle proprietà basiche degli indoli, ha dimostrato che salificando l'indolo con soluzioni acquose di acido cloridrico si ha nello stesso tempo polimerizzazione. Questa si compie istantaneamente con soluzioni concentrate di detto acido ed è il cloridrato di diindolo $(C_8H_7N)_2.HCl$, cristallino ed a p. di fusione ben definito che si forma, senza che si produca resinificazione alcuna, contrariamente a quanto si riteneva fino allora. Se si tenta però d'isolare il diindolo libero per azione degli alcali, si ha un'ulteriore polimerizzazione e si ottiene il triindolo $(C_8H_7N)_3$, che è identico al prodotto che, nel frattempo, veniva riscontrato nel residuo di distillazione di grandi quantità di indolo puro, preparato dagli oli pesanti del catrame ([2]) ed a quello in cui si trasforma l'indolo quando viene trattato con acido fosforico. Fece pure notare che il suo omologo α-metilato, il metilchetolo, fornisce un cloridrato a molecola semplice e non è suscettibile di polimerizzazione; si polimerizza invece l'omologo metilato in β, lo scatolo, fornendo il monocloridrato del dimero.

Ci è parso pertanto che valesse conto di tentare l'isolamento del polimero dello scatolo e di vedere anche se fosse possibile, per esso, al pari dell'indolo, un'ulteriore polimerizzazione, nella previsione, sopratutto, che solo allora si sarebbe potuto argomentare sulle formole costituzionali da attribuire ai predetti polimeri, e così pure sull'incapacità a polimerizzarsi che mostra l'α-metilindolo.

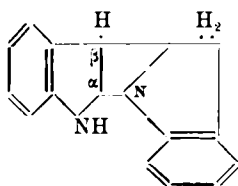
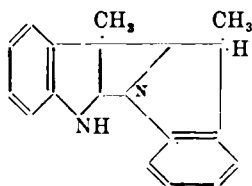
Diciamo subito che mentre, dopo non pochi tentativi, siamo riusciti ad avere il discatolo libero, non è stato possibile polimerizzarlo ulteriormente, pur seguendo gli stessi mezzi che sono valsi a trasformare l'indolo ed il cloridrato di diindolo, in triindolo.

Il metodo migliore è di preparare prima il cloridrato dello stesso dimero per azione di una lenta corrente di acido cloridrico puro e secco, purificarlo e poi saturare l'acidità, operando in soluzione alcoolica, con idrato sodico. Si ottiene così una bellissima sostanza bianca cristallina che non ricorda più affatto l'odore fecale dello scatolo.

([1]) *B. Oddo*, questa Gazzetta, **43**, I, 385 (1913). ([2]) *K. Keller*, Ber. **46**, 72 (1913) D. R. P. 223, 304; C. 1910, 2, 349.

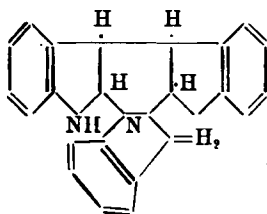
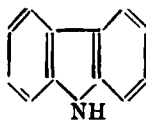
Dall'analisi e dal peso molecolare ne risulta la formola bruta $C_{18}H_{18}N_2$, che corrisponde appunto alla molecola del *discatolo*. Sciolto in etere anidro e sottoposto nuovamente all'azione di una corrente cloridrica secca, il nuovo prodotto, non viene, anche con questo mezzo, ulteriormente polimerizzato, ma si ottiene lo stesso monocloridrato che è servito a prepararlo.

Le sue soluzioni, in acido cloridrico concentrato, forniscono dei precipitati con alcuni reattivi degli alcaloidi. Aggiunto ad una soluzione alcoolica di acido picrico, riscaldando per pochi minuti e poi lasciando in riposo, si separa il picrato corrispondente; fornisce pure un ossalato: basta riscaldarlo con acido ossalico fino a completa dissoluzione e corrisponde a due molecole di discatolo per una di acido ossalico, per cui il discatolo si comporta come una base monoterziaria.

Questo fatto, assieme al resto stabilito dall'esperienza, che cioè (non sarà vano riassumerlo) nel caso dell'indolo si formano il dimero ed il trimero; con l'α-metilindolo non ha luogo polimerizzazione; con lo scatolo si forma il solo dimero e, per ultimo, che qualunque sia il polimero si ottengono sempre monocloridrati [3], permette di ritenere giustificate le formule seguenti per i prodotti dimeri e la susseguente per il triindolo:

Diiudolo

Discatolo

Le due molecole dimere sarebbero cioè legate fra di loro nelle posizioni α-β ed α-N, e quindi per la presenza di un solo atomo di azoto terziario, che così viene a formarsi, rimane anzitutto meglio spiegata la loro capacità di dare soltanto dei monocloridrati. Dimostrano inoltre come non sia possibile polimerizzare l'α-metilindolo, in quanto che è il legame in α quello fondamentale, e questo non può formarsi col detto prodotto, rimanendo la posizione α gravata dalla presenza di un gruppo metilico.

[3] Anche il triindolo fornisce un monocloridrato $(C_8H_7N)_3.HCl$, come risulterà dalla parte sperimentale.

Giustificano infine la formazione di un trimero, limitata, come si è visto all'indolo, rimanendo soltanto in esso la possibilità di formazione di un altro legame in pozizione β, oltre a quello tipico α-N ed all'altro α-α:

Triindolo

Carbazolo

E come tali configurazioni, la cui principale caratteristica è la trasformazione che viene a compiersi di un azoto immidico in azoto terziario, col passaggio di una sola molecola nella pseudoforma indolenica, presentino carattere di probabilità, risulta anche dal fatto che il carbazolo non fornisce cloridrato, ne è capace di polimerizzarsi, non essendo per esso possibile un'analoga pseudoforma.

PARTE SPERIMENTALE.

1. *Cloridrato di discatolo* $(C_9H_9N)_2.HCl$. — Tralasciando di riportare i diversi tentativi fatti per ottenere, per semplice trattamento dello scatolo con soluzioni acquose di acido cloridrico, o il cloridrato di discatolo o il dimero libero, ci atterremo a descrivere solo il metodo che conduce ai migliori rendimenti.

Gr. 5 di scatolo puro ed essicato nel vuoto, vengono sciolti in etere anidro e sottoposti all'azione di una lenta corrente di acido cloridrico puro e secco. Dopo circa un quarto d'ora che ha inizio l'operazione, si forma in seno al liquido etereo un precipitato giallo arancio, che però, dopo poco tempo, si ridiscioglie, facendo assumere al liquido una colorazione ametista. Insistendo nel passaggio del gas cloridrico, fino a netto rifiuto (circa sette ore) appaiono allora, a poco a poco dei cristalli bianco-bigi, aghiformi che vanno sempre più aumentando. Si filtra sotto campana di vetro, in ambiente anidro, e dal filtrato per parziale evaporazione cristallizza del nuovo prodotto che è

identico al primo. Il rendimento è quasi teorico 97,42 %, purchè si abbia cura di sottoporne di nuovo l'etere madre della cristallizzazione, alla corrente di acido cloridrico per un tempo press'a. poco uguale a quello impiegato nella prima operazione.

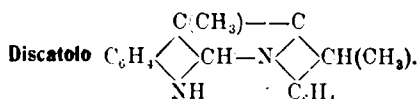
La sostanza ottenuta, fonde in un liquido giallo chiaro a 173°; si presenta, all'osservazione macroscopica, come polvere bianca; al microscopio mostra essere costituito da cristalli piccolissimi, prismatici, molto rifrangenti alla luce; è solubile in alcool a freddo e meglio a caldo, perdendo acido cloridrico; solubilissima in alcool metilico, insolubile in etere, benzina di petrolio, etere di petrolio, poco solubile in benzolo a caldo.

Gr. 0,1306 hi sostanza sciolta in alcool a freddo richiesero per essere neutralizzati cc. 4,50 di NaOH pari a gr. 0,0164 di HCl, indicatore la fenolftaleina.

trov. %: HCl 12,55.

per $(C_9H_9N)_2.HCl$ calc. : 12.21.

Discatolo

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)\\NH\end{matrix}\right\rangle CH-N\left\langle\begin{matrix}C\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle CH(CH_3).$$

La soluzione del monocloridrato di discatolo ottenuta con la minor quantità possibile di alcool, viene neutralizzata con una soluzione diluita ($N/_{10}$) di NaOH. Lasciato a sè il liquido, si separa una sostanza bianca sotto forma di aghi ben formati, fondenti a 130°, previo lavaggio con alcool al 60 %. E' solubilissima a freddo in etere etilico ed in benzolo, pure solubile in alcool metilico, benzina di petrolio acido acetico, poco solubile a freddo in alcool etilico.

La determinazione di azoto e quella di peso molecolare (crioscopicamente e come solvente l'acido acetico) diedero i seguenti valori:

trov. %: N 10,77.

per $C_{18}H_{18}N_2$ calc. : 10,68.

	C %	Δ	M
1)	0,265	0°,029	249,63
2)	0,572	0°,090	242,78
3)	0,951	0°,131	283,05

Per $C_{18}H_{18}N_2$ si ha: M = 262,18.

Il discatolo sciolto in etere e sottoposto ad una corrente di acido gassoso e secco non si polimerizza ulteriormente, ma si forma il mono-cloridrato molto puro, con netto punto di fusione a 173°.

Gr. 0,1597 richiesero per essere neutralizzati cc. 5,35 di NaOH $\frac{N}{10}$ pari a gr. 0,0195 di HCl; indicatore fenolftaleina.

Trovato %: HCl 12,21; percentuale questa che corrisponde esattamente al teorico per una molecola $C_{18}H_{18}N_2.HCl$.

Dalla soluzione alcoolica del cloridrato di discatolo ottenuto per questa via, neutralizzata con alcali diluito, si separa il discatolo purissimo. Questo metodo è consigliabile qualora si voglia il dimero allo stato di massima purezza.

In soluzione di acido cloridrico concentrato il discatolo fornisce delle reazioni con i seguenti reattivi: Dragendorf, precipitato rosso bruno che passa al giallo bruno; Sonnescbein, precipitato verdastro che passa al giallo e poi al giallo caffè; Bouchardat, precipitato rosso mattone che volge al bruno; cloruro di platino, di palladio, mercurico: precipitati bruni.

Picrato di discatolo $C_{18}H_{18}N_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. — Si ottiene aggiungendo ad una soluzione alcoolica di acido picrico il discatolo; il liquido assume subito una colorazione rosso arancio; si scalda per cinque minuti e si lascia a sè; col riposo si sépara una sostanza cristallina che si purifica per cristallizzazione dall'alcool.

trov. %: N 14,43.

per $C_{24}H_{21}O_7N_5$ calc. : 14,25.

Il picrato di d scatolo si presenta sotto forma di una polvere microcristallina, di color rosso arancio, fondente a 170°; è solubilissimo in alcool metilico, solubile in alcool, benzolo; poco solubile in etere etilico, ligroina; insolubile in etere di petrolio.

Ossalato di discatolo $(C_{18}H_{18}N_2).C_2O_4H_2$. — Si ottiene, analogamente al precedente prodotto, scaldando una soluzione di acido ossalico e discatolo fino a completa dissoluzione. Lasciato a sè il liquido, si separa il sale sotto forma di cristalli bianchi aghiformi.

trov. %: N 9.58.

per $C_{38}H_{38}O_4N_4$ calc. : 9,22.

Corrisponde quindi a due molecole di discatolo per una di acido ossalico.

Fonde a 180°. E' solubile in alcool metilico, alcool etilico, benzolo poco solubile in ligroina, pochissimo in etere etilico.

2. Trasformazione del cloridrato di diindolo in triindolo. — Il cloridrato di diindolo necessario lo preparammo secondo il metodo,

già indicato da uno di noi [1]. facendo cioè reagire per mezz'ora circa gr. 5 di indolo con gr. 500 di HCl al 15 %, e lasciando a sè per 24 ore. Le foglioline di indolo si trasformano in tal modo in cloridrato di diindolo. Si pone allora il cloridrato formatosi in capsula assieme a poca acqua e si neutralizza l'acido cloridrico con alcali, operando ad una temperatura di circa 50°: si ottiene una polvere cristallina color ocra chiara che, purificata dal benzolo, cristallizza in bellissimi ciuffi di aghi, fusibili nettamente a 169°. Sono solubili in benzolo, alcool, acido acetico; poco in ligroina, meno ancora in etere di petrolio. Ricristallizzati da alcool assoluto si depositano solo da soluzioni molto concentrate, in piccoli aggregati cristallini, a punto di fus. sempre di 165°, che è quello del triindolo.

Facendo passare attraverso una soluzione eterea di questo trimero una corrente di HCl secco si ha subito un precipitato bianco che a poco a poco acquista colorazione rosso-ocra, sciogliendosi in parte. Ciò che rimane indisciolto e il prodotto ottenuto per evaporazione dell'etere nel vuoto fondono a 165° e mostrano essere il medesimo corpo; furono riuniti per un saggio acidimetrico:

Gr. 0,2078 di sostanza richiesero per essere neutralizzati cc. 1,08 di NaOH $^{N}/_{2}$, pari a gr. 0,019677 di HCl, indicatore la fenolftaleina.

trov. %: HCl 9,46.

per $(C_8H_7N)_3.HCl$ calc. ": 9,40.

Corrisponde quindi al cloridrato di triindolo.

Le ricerche sul discatolo verranno proseguite.

Pavia. — Istituto chimico-farmaceutico della R. Università. Gennaio 1924.

(1) *B. Oddo*, l. c.

OARINO M. e D'AMBROSIO A. — Dicloro pinano e derivati.

Il Deville ([1]) studiò l'azione del cloro sulla trementina e ne isolò un composto corrispondente alla formula $C_{10}H_{14}Cl_4$.

Il Naudin ([2]), più tardi, facendo agire il cloro sul pinene a freddo, ottenne il dicloro pinene normale $C_{10}H_{16}Cl_2$ a cui spetta la formula di costituzione:

```
          CH3
           |  Cl
           C/
          / \
   ClHC /     \ CH
       |   /    |
       |CH3.C.CH3|
       |    |    |
   H2C \    |   / CH2
         \  |  /
           CH
```

Di questo composto ne parla assai poco, descrivendolo come un liquido di grande instabilità e notando specialmente la trasformazione che subisce in presenza di zinco a 100°, dando luogo a svolgimento di ac. cloridrico, cimene e terebentene.

Ultimamente L. Bert ([3]) cita di aver ottenuto un dicloro pinene per azione del pentacloruro di fosforo sul pinene, tale composto è assai stabile, cristallino e fonde a 183°. Il Bert attribuisce a tale composto la formula già data da Achau cioè sui tipo del canfene:

```
          CH3
           |
           C
         / | \
   ClHC /  |  \ CHCl
       |   |   |
       |CH3.C.CH3|
       |   |   |
   H2C \   |   / CH2
         \ | /
          CH
```

([1]) Ann., [3] 37, 190 (1841). ([2]) Bull. soc. chim., [2] 37, 110 (1882). ([3]) Bull. soc. chim., [4] 34, 978 (1923).

Sappiamo che la maggior parte dei composti a tipo canfene sono solidi e cristallini e con un punto di fusione ben netto, mentre quelli appartenenti al tipo del pinano, sono in massima parte oleosi. Tale confusione deriva dalla poco esatta nomenclatura di questi terpeni; perciò crediamo opportuno chiarirla in qualche punto assegnando la regolare nomenclatura data ai composti della chimica organica.

Così il dicloro pinene, considerandolo derivato dal pinano in cui due atomi d'idrogeno son sostituiti da due atomi di cloro lo chiameremo *dicloro pinano*. Mentre il dicloro trovato dal Bert si denominerà *dicloro canfano*. Il pinene invece in cui un atomo d'idrogeno sarà sostituito da un atomo di cloro si chiamerà *mono cloro pinene*.

Per studiare meglio questo dicloro pinano e per prepararlo con un metodo più controllabile abbiamo fatto agire il cloro di solforile sul pinene.

Il pinene da noi adoperato in queste ricerche si è ricavato dalla essenza di trementina del commercio, distillandola parecchie volte e cogliendo la parte che passava fra 155 156°, ottenendo così le seguenti costanti fisiche:

P. E. = 155°,156°; $[\alpha]_D^{15} = -31,45$; P. spec. a 15° = 0.8694; $n_d^{29} = 1,470$.

La preparazione del dicloro pinano si effettua nel modo seguente: In un pallone a distillazione frazionata che conteneva il pinene, si è fatto sgocciolare lentamente il cloruro di solforile contenuto in un imbuto a separazione e per evitare il contatto con l'esterno si è collegato il pallone con una bolla di Liebig contenente dell'acido solforico concentrato, ed innestata poi una squadra a bolla pescante in una soluzione concentrata di potassa, che serve ad assorbire l'anidride solforosa prodotta dalla reazione.

La reazione avviene a freddo e bisogna mantenere il pallone in un bagno di acqua corrente.

Per una quantità pari a 50 gr. di pinene, la clorurazione completa avviene in 30 ore circa.

Si ottiene così un liquido giallo chiaro a reazione neutra, e non rosso bruno come asserisce il Naudin (loc. cit.).

Terminata la clorurazione si scaccia con corrente di aria l'eccesso di cloruro di solforile, e si lava il liquido oleoso fino alla scomparsa della reazione dei cloruri e dell'SO_2. Si è proceduto quindi alla determinazione del cloro col metodo di Piria:

trov. %: Cl 33,85.

per $C_{10}H_{16}Cl_2$ calc. : 34,41.

Tale differenza può essere causata da traccie di pinene non combinato e che non possono separarsi con solventi.

Il dicloro pinano da noi ottenuto, ha le seguenti costanti fisiche:

$$\text{P. sp. a } 15^0 = 1{,}1625;\ n_d^{20} = 1{,}5008;\ [\alpha]_D^{15} = -20{,}175.$$

Con tali dati si ottiene la refrazione molecolare [1]:

R. M. trovata : 53,30.

per $C_{10}H_{16}Cl_2$ R. M. calcolata: 53,70.

Il dicloro pinano è un liquido di colore giallo chiaro, di odore caratteristico pungente, persistentissimo, a reazione neutra, poco stabile alla luce. A lungo andare imbrunisce anche se tenuto all'oscurità.

Non si può distillare perchè si decompone anche a pressione ridotta.

Distillando in corrente di vapore e senza riscaldare il pallone in cui è ottenuto, si libera HCl, e si scinde in tre sostanze ben nette, facilmente separabili e tutte tre clorurate.

Una solida ed una liquida che distillano entrambe ed un'alra liquida che rimane nel pallone.

La parte solida bianca che distilla per prima, è stata ripetutamente cristallizzata dall'alcool e sottoposta ad unalisi: risultò essere cloridrato di pinene (cloruro di bornile) $C_{10}H_{16}.HCl$; che fu trovato da Kindt e più tardi Tilden e Riban ne migliorarono il processo per ottenerio.

La parte liquida ha un colore giallo chiaro solubile in quasi tutti i solventi organici.

Bolle decomponendosi parzialmente a 169-170°; anche per distillazione nel vuoto subisce una leggera decomposizione. Si è purificata distillandola molte volte in corrente di vapore raccogliendo quelle porzioni che tra una distillazione e l'altra conservavano le stesse costanti fisiche.

$$\text{Il P. sp. a } 15^0 = 1{,}053;\ n_d^{20} = 1{,}4980;\ [\alpha]_D^{15} = -11{,}52.$$

[1] *Auwers* und *Boennecke*. Tabellen zur Berechnung der « theoretischen » Molrefraktionen organiscer Verbindungen.

L'analisi elementare ha dato risultati che sarebbero di buon accordo con il composto $C_{10}H_{15}Cl$.

trov. %: C 70,06; H 8,86; Cl 20,85.

per $C_{10}H_{15}Cl$ calc. : 70,40; 8,80; 20,80.

Da tali dati analitici risulta chiaro che questo composto sia $C_{10}H_{15}Cl$.

Per la facilità con cui somma bromo senza dare svolgimento di acido bromidrico, pensiamo esserci presente nella molecola almeno un doppio legame. E calcolando la refrazione molecolare considerando presente nella molecola un solo doppio legame si ha:

R. M. trov. %: 47,89.

per $C_{10}H_{15}Cl$ R. M. calc. : 48,37.

Sulla determinazione della formula di struttura di questo composto ci riferiremo in una prossima nota.

La parte oscura che non distilla è solubile in quasi tutti i solventi organici. Da noi, per purificarla, è stata sciolta in etere e riprecipitata con acqua fino a che il liquido acquoso non è rimasto perfettamente incoloro.

Si separano quindi le ultime traccio di etere, si asciuga la sostanza e così è stata sottoposta ad analisi.

Il cloro è stato determinato col metodo di Piria su gr. 0,2234 di sostanza, corrispondente a Cl gr. 0,0991; da cui:

trovato %: Cl 44,34.

L'analisi elementare ha dato dati che coinciderebbero abbastanza bene con un composto trialogenato la cui formula bruta sarebbe $C_{10}H_{15}Cl_3$.

trov. %: C 49,90; H 6,53; Cl 44,34.

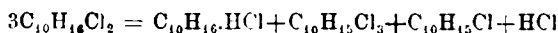
per $C_{10}H_{15}Cl_3$ calc. : 49,72; 6,21; 44,06.

Questo composto è di una grande instabilità e per riscaldamento dà dei prodotti di pirogenazione, senza lasciar quindi scorgere un netto punto di ebollizione.

Le costanti fisiche sono:

P. spec. a 15° = 1,2550; n_d^{20} = 1,5382; $[\alpha]_D^{15}$ = −3,72.

La reazione che avviene dunque distillando in corrente di vapore il dicloro pinano, è la seguente:

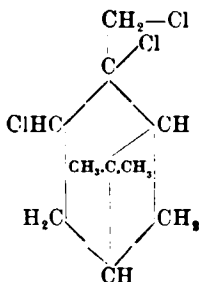
$$3C_{10}H_{16}Cl_2 = C_{10}H_{16}.HCl + C_{10}H_{15}Cl_3 + C_{10}H_{15}Cl + HCl$$

L'acido cloridrico svolto in tale reazione, è stato dosato con soluzione normale di KOH e riscontrato ugnale ad una molecola per tre molecole di $C_{10}H_{16}Cl_2$.

Per il fatto che trattando con alcali questi due composti svolgono a caldo cimene, siamo sin d'ora sull'avviso che il $C_{10}H_{15}Cl$ ed il $C_{10}H_{15}Cl_3$ appartengono alla serie terpenica, e propriamente il primo corrispondente al pinene in cui un atomo di idrogeno è sostituito da un cloro, conservando sempre il doppio legame e la posizione del ponte a tipo pinano. Resta a determinare con esattezza la posizione del cloro nella molecola, ciò che sarà dedotto dai prodotti di trasformazione del $C_{10}H_{15}Cl$.

Il secondo invece corrispondente al pinene avente il doppio legame saturato dal cloro ed un altro idrogeno sostituito.

Dato che ci troviamo in presenza di atomi di carbonio primari secondari e terziari, è logico pensare che la sostituzione avvenga nell'atomo di carbonio in cui gl'idrogeni sono più facilmente spostabili, cioè nel primario.

I metili interni attaccati al ponte sono però i meno facili a reagire, ciò che viene dimostrato dai prodotti di ossidazione del pinene che danno il pinen glicol, l'acido pinico e l'acido pinonico, mantenendo attraverso queste reazioni i metili interni sempre intatti. Pensiamo quindi di assegnare a questo composto $C_{10}H_{15}Cl_3$, che chiameremo *tricloro pinano*, la seguente formula di costituzione:

```
            CH2—Cl
             |  Cl
             C /
            / \
           /   \
     ClHC /     \ CH
         |     / |
         | CH3.C.CH3 |
         |     |     |
      H2C\     |    /CH2
          \    |   /
           \   |  /
              CH
```

Tale formula sarà più diffusamente dimostrata in una nostra prossima nota.

Azione dell'ammoniaca alcoolica sul dicloro pinano.

L'ammoniaca alcoolica reagisce a caldo sul dicloro pinano eliminando, una grande quantità di cloruro ammonico.

La reazione è stata fatta sciogliendo il dicloro pinano in circa cinque volte il suo volume di alcool a 95°, mettendo tutto in una bevuta dove si faceva arrivare una corrente di ammoniaca gassosa e secca mentre il miscuglio veniva riscaldato a circa 80°. L'alcool che si evaporava veniva condensato da un refrigerante a ricadere potendo così esser utilizzato fino alla completa trasformazione del $C_{10}H_{16}Cl_2$.

Si ottiene così un liquido bruno fortemente fluorescente dal quale si separa il cloruro ammonico per filtrazione, si evapora l'alcool nel vuoto e si lava fino alla scomparsa della reazione dei cloruri e dell'ammoniaca.

Distillando questo liquido in corrente di vapore si perde completamente la fluorescenza, ottenendo così una sostanza oleosa, a reazione completamente neutra, appena colorata in giallo chiaro con i seguenti dati fisici:

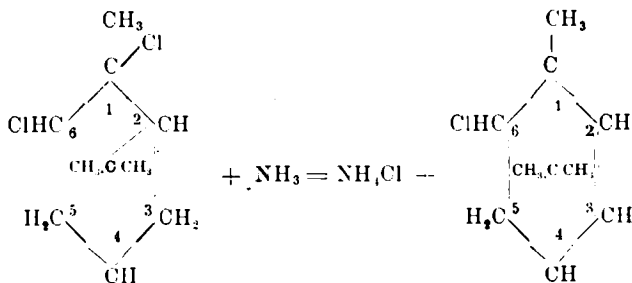
P. E = 199-201°; P. spec. a 15° = 1,0763; $n_d^{20} = 1,5004$; $[\alpha]_D^{15}$ — 33,15.

Dalla determinazione del cloro e dall'analisi elementare ha dimostrato di essere $C_{10}H_{15}Cl$, anche per l'insieme dei dati fisici coincide esattamente col *monocloro canfene* trovato da Marsh, Garden.

La trasformazione che avviene con ammoniaca alcoolica è la seguente:

CH_3 — C(Cl) ; ClHC 6 — 1 — 2 CH ; $CH_3.C.CH_3$; H_2C 5 — 4 — 3 CH_2 ; CH

$+ NH_3 = NH_4Cl$ —

CH_3 — C ; ClHC 6 — 1 — 2 CH ; $CH_3.C.CH_3$; H_2C 5 — 4 — 3 CH ; CH

Tale monocloro canlene per trattamento con alcali svolge a caldo cimene ed HCl.

Questa trasformazione che trova riscontro nelle note *trasformazioni pinacoliche* potrebbe spiegarsi così:

Il cloro che trovasi attaccato all'atomo di carbonio (1) terziario, elimina HCl con l'H del C (2). Questo passando in collegamento quaternario si trova in istato di equilibrio metastabile e quindi tende a spostare il ponte sul carbonio (1) (dato che la reazione è favorita dall'ammoniaca), mentre un idrogeno migrando dall'atomo di carbonio (3) al (2) dà luogo alla formazione del doppio legame tra gli atomi di carbonio (2) e (3), passando quindi a monocloro canfene.

Agendo invece gli alcali sul $C_{10}H_{16}Cl_2$ si elimina nello stesso modo in prima fase HCl, ed il carbonio (2) trovandosi in stato di equilibrio metastabile e non essendo favorito il ponte a spostarsi verso (1), si rompe formando un isopropile, mentre fra il (2) e il (3) si stabilisce un doppio legame.

Continuando ancora ad agire gli alcali elimina un'altra molecola di HCl dando luogo perciò alla formazione dell'anello benzenico ottenendo cioè l'(1) metil, (4) isopropil benzolo, cioè il cimolo.

Genova. - Istituto di chimica generale. Gennaio 1924.

GARINO M. e RAFFAOHELLO M. — Azione dell'ossicloruro di fosforo sugli idrati metallici.

Sulla proprietà dell'ossicloruro di fosforo di dare dei composti di addizione scrisse per primo Casselmann nel 1856 (¹) descrivendo i composti da lui ottenuti facendo agire i cloruri metallici con ossicloruro di fosforo. Le ricerche dell'autore erano in verità dirette a sostituire l'ossigeno contenuto nell'ossicloruro col cloro per arrivare al pentacloruro.

A tale scopo provò l'azione dei cloruri di Al, Mg, Sn, Zn e Cu; senza però ottenere ciò che si era proposto, ma sebbene dei composti

(¹) Ber., 98 (1856).

di addizione che taluni dei cloruri dei metalli anzidetti davano con l'ossicloruro di fosforo e che furono in seguito da lui studiati.

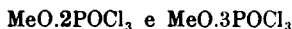
I composti corrispondono alle formule generali $MeCl_2.POCl_3$ oppure $MeCl_2.2POCl_3$ e la loro caratteristica è di essere straordinariamente sensibili all'umidità in presenza della quale rapidamente si decompongono.

Successivamente Basset e Taylor ([2]) sperimentarono l'azione dell'ossicloruro di fosforo sugli ossidi metallici.

Lo scopo di questi AA. era di ottenere dei clorofosfati per poi determinarne la costituzione e vedere se in questo modo si potesse chiarire la natura di composti fosfoalogenati più complessi che si trovano in natura o che furono ottenuti per sintesi.

Ottenuti i clorofosfati per sintesi dall'ossicloruro di fosforo e dagli ossidi metallici, Basset e Taylor si proponevano di stabilire in quale relazione si trovava l'alogeno rispetto al fosforo ed al metallo, se cioè i suddetti composti si dovessero considerare come complessi del cloruro metallico o se il cloro, o l'alogeno in generale, si trovasse in essi direttamente unito al fosforo.

Essi ottennero analogamente a Casselmann dei composti di addizione che rispondevano alla formula generale:

$$MeO.2POCl_3 \text{ e } MeO.3POCl_3$$

ove Me rappresenta Ca, Mg, Mn.

Anche questi erano composti ben cristallizzati e straordinariamente sensibili all'umidità.

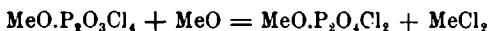
Gli AA. sopracitati estesero inoltre le loro ricerche ad altri ossidi e precisamente a quelli di Cd, Co, Cu, Hg, Al, Fe e trovarono che anche questi reagivano con l'ossicloruro di fosforo ma non nello stesso modo di quelli di Ca e Mg ed il principale prodotto che si formava era il cloruro metallico.

In tutte queste reazioni due fattori importanti determinano la formazione di questi prodotti.

Il primo di questi è l'affinità residua degli ossidi metallici, la quale dipende a sua volta dalla elettro-affinità del metallo da cui derivano e il secondo sarebbe dato dalla tendenza che hanno i composti del $POCl_3$ formatisi, ad entrare in reazione con l'ossido non ancora combinato, formando i cloruri.

([2]) Z. angew Chem., 73, 75 (1912).

Inizialmente si formerà probabilmente il composto $MeO.2POCl_3$ anche con gli altri metalli, il quale con le tracce di umidità che non si possono completamente eliminare nel corso delle esperienze diventerà $MeO.P_2O_3Cl_4$ e questo reagendo con un'altra molecola di ossido metallico secondo l'equazione:

$$MeO.P_2O_3Cl_4 + MeO = MeO.P_2O_4Cl_2 + MeCl_2$$

si trasformerà in ultimo in $MeO.P_2O_5$ cioè nel metafosfato metallico.

Questo avviene e fu constatato ad es. con l'ossido di rame.

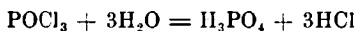
È chiaro quindi che soltanto quando il primo fattore abbia un valore molto elevato si avrà la possibilità di ottenere composti di addizione completamente puri.

Infatti CaO e MgO reagiscono quantitativamente con $POCl_3$, formando in grandissima parte prodotti di addizione; Mn dà anch'esso un prodotto di addizione ma si forma pure una considerevole quantità di cloruro; ugualmente si comporta lo zinco.

Per cui, mano mano che si scende nella scala dell'elettro-affinità, la tendenza alla formazione dei composti di addizione non basta a proteggere completamente l'ossido dalle reazioni che dànno luogo al cloruro.

Importante poi a tal riguardo è la reazione che avviene fra l'ossicloruro di fosforo e l'acqua.

Generalmente si ritiene che la reazione avvenga senz'altro con la sostituzione degli ossidrili al cloro secondo l'equazione:

$$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$$

È da ritenersi invece più probabile che, nonostante la debole elettro-affinità dell'idrogeno, l'acqua formi un composto di addizione con $POCl_3$ dando $H_2O.POCl_3$ il quale reagisce ulteriormente con altra acqua producendo acido fosforico e cloridrico.

Questa reazione fu studiata da Besson [3] il quale dimostrò che $P_2O_3Cl_4$ è il primo prodotto isolabile dell'azione dell'acqua sul $POCl_3$.

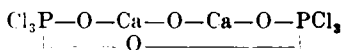
[3] Compt. Rend., **124** (1897).

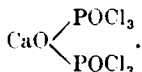
Basset e Taylor cercarono pure di attribuire una formula attendibile ai clorofosfati da essi trovati ed in seguito ad alcune ricerche vennero alla conclusione che non si poteva attribuire al composto dell'ossido metallico con l'ossicloruro di fosforo la formula $CaCl_2.P_2O_3Cl_4$.

Infatti essi provarono che, facendo passare sui composti ottenuti una corrente d'aria umida, cinque soli atomi di cloro sui sei esistenti, vengono asportati e possono essere determinati e ciò fa supporre ai sopracitati autori che il cloro sia unito non al metallo, ma piuttosto al fosforo.

Essi constatarono inoltre che alcuni solventi indifferenti, come la ligroina, staccano completamente i gruppi $POCl_3$ dai composti dalla formula $MeO.2POCl_3$.

Questi fatti hanno indotto Basset e Taylor a credere che non sia possibile attribuire ai suddetti composti una vera e propria formula di struttura come potrebbe essere ad. es. la seguente:

$$\underbrace{Cl_3P-O-Ca-O-Ca-O-PCl_3}_{O}$$

ma che tutt'al più si possa ad es. scrivere:

$$CaO\langle\begin{matrix}POCl_3\\POCl_3\end{matrix}.$$

Infine gli AA. citati dopo aver stabilito che l'ossicloruro di fosforo reagisce con alcuni ossidi dando luogo ai composti summenzionati, ricercarono l'influenza che esercitano i solventi organici sulla reazione.

Essi trovarono che aggiungendo ossido di calcio a soluzioni di ossicloruro di fosforo nell'acetone, nell'acetato di etile, nel benzoato di metile o nel benzoato di etile di recente distillati e asciugati sopra del cloruro di calcio avveniva una vivace reazione.

Si ha in questo caso soluzione della calce e sviluppo di acido cloridrico; per raffreddamento si separano dei bei cristalli prismatici le cui analisi portano ad ammettere che una molecola di $MeO.P_2O_3Cl_4$ possa cristallizzare con due molecole del composto organico con cui fu posto a reagire.

Un fatto rimarchevole nella formazione dei composti organici è che questi non sono mai della formula generale $MeO.2POCl_3$ ma bensì $MeO.P_2O_3Cl_4$.

Se l'ossido di calcio reagisce con una soluzione di $POCl_3$ in etere assoluto si ha formazione di piccolissime quantità di cristalli, quando però la miscela viene lasciata in contatto dell'aria si ottiene in quantità notevole il composto $CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5.O.C_2H_5)$, formatosi evidentemente per la presenza dell'umidità atmosferica.

Lo scopo di questo lavoro tu quello di studiare l'asione che esercita l'ossicloruro di fosforo sopra gli idrati metallici per accertare se con composti a valenza aperta $Me(OH)_2$ si formano prodotti di addiziona come per gli ossidi $Me = O$ o se invece si otteneva un diverso comportamento.

Furono scelti per le esperienze particolarmente gli idrati di calcio e di magnesio anzitutto perchè, questi due metalli hanno un'affinità residua piuttosto elevata, poi perchè sono discretamente stabili verso il calore, per cui si possono riscaldare in presenza dell'ossicloruro senza che perdano l'acqua propria e passino ad ossidi, ed infine perchè avendo Basset e Taylor già ampiamente studiato i derivati degli ossidi si potevano avere dei dati confrontabili.

Furono in seguito fatte pure esperienze con gli idrati di Ni, Cu, Co.

Per meglio mettere in rilievo le differenze che potevano scaturire dallo studio fra la formazione dei composti dell'idrato con quella dell'ossido furono eseguite le prove sempre in parallelo.

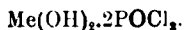
Fu notato anzitutto che gli idrati reagiscono con l'ossicloruro di fosforo più energicamente degli ossidi e in conseguenza di ciò i composti si formano più rapidamente.

Basset e Taylor avevano notato che gli ossidi reagiscono coll'ossicloruro di fosforo più energicamente dei rispettivi cloruri.

Circa le proprietà principali dei composti risultanti si può dire che essi sono come i corrispondenti degli ossidi e dei cloruri, sensibilissimi all'umidità sotto l'azione della quale rapidamente si decompongono.

Inoltre risulta che essi sono costituiti da una massa cristallina.

Dalle molteplici analisi eseguite sui composti ottenuti dalle diverse preparazioni si può ritenere che la loro composizione corrisponda alla seguente formula:

$$Me(OH)_2.2POCl_3.$$

Il fatto di avere dei dati analitici un poco discosti dal teorico, si può facilmente spiegare pensando alla difficoltà di ottenere prodotti

esenti da eccesso di composti messi a reagire fra loro, e sopratutto dalla difficoltà di mantenerli fuori del contatto dell'umidità sino al momento di fare la pesata per l'analisi.

È facile, e d'altra parte inevitabile, che essi subiscano l'azione di traccia di umidità nelle varie operazioni di preparazione, filtrazione, pesata, e questo fatto può condurre ad errori rilevanti specialmente se per una ragione qualsiasi non si riesce a togliere completamente dai composti ottenuti l'eccesso di ossicloruro il quale all'atto dell'analisi dà un eccesso di acido fosforico e un conseguente difetto di cloro.

La *distillazione* dell'ossicloruro di fosforo veniva fatta immediatamente prima di farlo reagire con gli ossidi e con gli idrati.

L'ANIDRIDE CARBONICA venne fatta dapprima gorgogliare in H_2SO_4, poi fatta passare attraverso a cloruro di calcio e successivamente in tubo a U contenente pomice e anidride fosforica.

L'IDRATO DI CALCIO fu preparato idratando l'ossido ottenuto per calcinazione del carbonato di calcio puro precipitato e tenendolo in stufa a 120° fino a completa eliminazione dell'acqua, cioè fino a peso costante.

Come quello di calcio fu ottenuto l'*idrato di magnesio* trattando con acqua l'ossido ottenuto per calcinazione del carbonato e scaldandolo in stufa a 120° fino a peso costante.

L'IDRATO NICHELOSO fu preparato trattando una soluzione di nitrato di nichel con idrato sodico. Il precipitato fu ben lavato con acqua fredda, poi con acqua ammoniacale ed infine con acqua bollente secondo il metodo di Bonsdorff [1].

Il precipitato fu quindi tenuto fra carta da filtro 40-50° fino a completa secchezza.

L'IDRATO RAMICO normale fu ottenuto col metodo di Péligot partendo dai composti cupro-ammonici. Ad una soluzione concentrata di solfato ramico si aggiunge un eccesso di ammoniaca in modo da ottenere un liquido azzurro, poi si aggiunge un eccesso di una soluzione molto ricca di idrato potassico o sodico. Quasi tutto il rame precipita in una polvere azzurra che lavata a 30-36° con H_2O non contiene più alcali.

Questo idrato si conserva per lungo tempo e può essere riscaldato anche nell'acqua bollente senza modificarsi.

L'IDRATO DI COBALTO si preparò col metodo indicato da Schulten, lasciando raffreddare la soluzione di un sale di cobalto in potassa molto concentrata e calda.

(1) Z. anorg. allgem. Chem. **41**, 136 (1904).

Si ottiene così un composto cristallizzato, inalterabile all'aria, solubile nell'acido acetico, insolubile nell'ammoniaca.

Affinchè potesse più facilmente entrare in reazione l'idrato veniva finemente polverato poi leggermente scaldato per eleminare l'acqua igroscopica e posto in essiccatore a vuoto per 24 ore.

L'ossicloruro di fosforo si introduceva in un tubo lungo circa 30 cm. e terminato ad una estremità da un bulbo di circa 5 cm. di diametro, nel quale era stato preventivamente messo l'idrato. In generale su gr. 0,5 di idrato venivano fatti reagire 10 cc. di ossicloruro.

Il tubo di reazione veniva subito chiuso alla fiamma.

Dopo aver osservato la reazione che avveniva alla temperatura ordinaria, il tubo veniva posto in un bagno ad acido solforico, la cui temperatura era regolata da un termo-regolatore.

La temperatura alla quale furono fatte avvenire le reazioni non fu mai inferiore ai 60° nè superiore ai 110°, il tempo poi variò da 5 a 15 giorni.

In alcuni casi si notò una trasformazione piuttosto rapida delle sostanze poste a reagire (p. es. calcio, magnesio); altre volte questa avveniva più lentamente e la reazione giunta ad un certo punto si arrestava senza più dar luogo a ulteriore trasformazione per quanto si tenesse la massa a temperatura anche elevata.

Questo caso si riscontrò nel composto di nichel e corrispondente appunto allo stato di equilibrio che si ottiene in seguito alla formazione di due composti, di cui uno è il cloruro e l'altro il clorofosfato.

Preparato il composto, doveva essere separato dall'eccesso di ossicloruro non combinatosi; e ciò naturalmente non poteva essere fatto coi comuni metodi di filtrazione, ma doveva essere eseguito in modo che l'aria umida non venisse a contatto di esso.

A tale scopo, rotta rapidamente la punta dell'apparecchio di vetro dove era avvenuta la reazione, questo veniva collegato per mezzo di un grosso tubo di gomma ad un crogiolino di Gooch portato da una campanella che pescava in una bevuta a filtrazione attraverso alla quale si faceva l'aspirazione con una pompa ad acqua. Fra la pompa e la bevuta erano intercalate due bocce di lavaggio ad ac. solforico. Quando la gran parte del composto era raccolta sulla piastrina porosa posta nel fondo del crogiolo, si toglieva rapidamente il tubo di gomma e si chiudeva la campanella con un tappo forato dal quale si aspirava l'aria asciugata da un conveniente insieme di tubi ad U contenenti sostanze atte a trattenere quantitativamente le tracce di umidità.

La massa così preparata e contenente ancora qualche traccia di ossicloruro, veniva estratta dal crogiuolo di Gooch, messa fra due lastre

di porcellana porosa, ricoperta da carta da filtro e, compressa più che fosse possibile, veniva tenuta per due giorni in essiccatore a vuoto contenente pezzi di calce di fresco arroventata.

Si poterono così ottenere prodotti ben asciutti, quasi totalmente privi di eccesso di ossicloruro, e ben cristallizzati.

Una certa quantità di sostanza che si aggirava generalmente intorno a gr. 0,5 veniva pesata fra due vetrini da orologio tenuti fissi da un fermaglio, quindi introdotta in palloncino da 100 cc., dove veniva sciolta con acqua e portata a volume.

Su di essa venivano poi fatte le varie determinazioni del cloro, del metallo e del fosforo.

Il cloro fu determinato sempre per via gravimetrica precipitandolo con nitrato d'argento e filtrando il precipitato in crogiolo di Gooch.

Il fosforo fu determinato in tutti i casi col metodo di Eggertz-Finkener come fosfomolibdato ammonico.

Per il calcio ed il magnesio si seguì il metodo indicato da Treadwell ([5]) che consiste nel precipitare prima il fosforo come fosfato ferrico e nel filtrato precipitare il metallo, come ossalato se calcio, come fosfato ammonico magnesiaco se magnesio e poi determinando rispettivamente come ossido e come pirofosfato.

Reazione coll'idrato di calcio.

Gr. 0,5 di idrato di calcio furono posti a reagire nel tubo con 10 cc circa di ossicloruro di fosforo.

La reazione che ne seguì fu piuttosto vivace e la temperatura della massa s'innalzò rapidamente, mentre l'idrato si trasformava lentamente in una massa cristallina anche senza ulteriore riscaldamento.

Però per facilitare la reazione dell'idrato, il tubo fu posto in bagno ad olio per circa due giorni, dapprima alla temperatura di 40-60°, poi a quella di 80-100°. evitando di portare la massa improvvisamente a quest'ultima temperatura e di arrivare a temperature superiori.

Il modo con cui avviene il riscaldamento ha una notevole importanza sulla formazione dei composti. Fu osservato ad es. che introducendo l'idrato di calcio in ossicloruro di fosforo alla temperatura quasi

([5]) *Lehrbuch*, der Analytischen Chemie 2. 377.

vicina a quella di ebollizione, per quanto si facesse scaldare il liquido l'idrato non si scioglieva in esso nè pareva reagire affatto.

Probabilmente avviene che sulla superficie dell'idrato si forma uno strato di composto che lo protegge da un'ulteriore azione dell'ossicloruro.

Del composto dell'idrato furono fatti alcuni preparati che analizzati diedero i risultati medi seguenti:

trov. %: Cl 56,35; Ph 16,74; Ca 10,38.

per $Ca(OH)_2 2POCl_3$ calc. : 55,81; 16,33; 10,49.

Dal risultato delle analisi si potrebbe dedurre che ci troviamo innanzi ad un composto ben definito e ch'è da escludersi trattarsi di un miscuglio.

PREPARAZIONE DEL COMPOSTO CON IDRATO DI MAGNESIO.

Gr. 0,5 di idrato di magnesio furono posti a reagire entro un tubo con gr. 10 di ossicloruro di fosforo.

L'idrato di magnesio reagì con maggiore rapidità di quello di calcio, ciò che si deve probabilmente alla maggiore solubilità dei composti del magnesio nell'ossicloruro.

Basset e Taylor avevano osservato che per l'ossido di magnesio si ottiene normalmente la separazione di una massa cristallina costituita da $MgO.2POCl_3$, mentre in alcuni casi, rari però, e che dipendono a quanto pare da circostanze casuali, si ha formazione di aghi che raggiungono talora la lunghezza di 5-6 millimetri. In questo caso l'analisi corrisponde ad un composto avente la formula $MgO.3POCl_3$. Nelle esperienze che furono fatte per l'idrato, si ottenne sempre una massa cristallina.

Le analisi fatte sopra diversi preparati, diedero i risultati medi seguenti:

trov. %: Cl 58,75; Ph 17,51; Mg 6,34.

per $Mg(OH)_2 2POCl_3$ calc. : 58,20; 17,04; 6,57.

Anche il composto del magnesio si scioglie facilmente in acqua e la sua soluzione dà reazione acida.

Tanto nel composto avuto coll'idrato di calcio, quanto in quello con idrato di magnesio fu determinato il cloro e il fosforo dopo averli fatti a lungo bollire con soda caustica al 30 % e i risultati furono pressochè uguali a quelli ottenuti direttamente.

Il trattamento con soda caustica era diretto a distruggere i nuclei complessi eventualmente formatisi.

Preparazione del composto con idrato di nichel.

Fu fatto reagire l'ossicloruro di fosforo con l'idrato nicheloso. A freddo nulla fu osservato di notevole; riscaldando leggermente (40°) la massa verde diventò gialla, col riscaldamento a 70° una parte di essa dopo alcune ore diventò rosso-mattone.

Dopo 24 ore circa di permanenza nel bagno a circa 100° la trasformazione sembrò completa e si notò che la sostanza era divisa in due strati: uno inferiore di color rosso mattone ed uno superiore in minor quantità di color giallo.

Il composto rosso lasciato all'aria si trasforma rapidamente nel composto giallo.

Si cercò di separare i due composti mediante successive decantazioni usando come liquido di sospensione l'ossicloruro e approfittando della loro diversa densità.

Il composto rosso si scioglie facilmente nell'acqua dando una soluzione colorata in verde. Essa ha reazione acida.

Qualitativamente risulta contenere Cl, Ph, Ni; quello giallo Cl e Ni soltanto.

L'analisi del composto rosso fatta su tre preparati differenti diede i seguenti risultati:

trov. %:	Cl 44,37;	47,36;	55,85;	
	Ph 19,10;	14,82;	19,75;	
	Ni 14,61;	11,42;	12,82.	
per $Ni(OH)_2 \cdot 2POCl_3$ calc.	Cl 60,58;	Ph 17,56;	Ni 8,84.	

Come si vede, i risultati sono troppo disparati per poter attribuire una qualsiasi formula al composto analizzato.

Non si può escludere però che accanto al composto principale che si forma e che potrebbe essere ad esempio cloruro nicheloso (che come è noto è rosso quando si trova allo stato anidro) si abbia pure la formazione, pur anco in piccole quantità, del clorofosfato.

Ciò sarebbe in perfetta armonia coi principi teorici enunciati da Basset e Taylor nei riguardi dei metalli aventi piccola elettro-affinità. Il nichel è appunto uno di questi.

È probabile quindi che si abbia da una parte la tendenza alla formazione del composto di addizione con l'ossicloruro, dall'altra quella di formazione del cloruro, ma che la seconda predomini quantitativamente.

Furono eseguite anche alcune esperienze con gli idrati di ramo e di cobalto. I risultati ottenuti sono però analogamente a quelli del nichel,

troppo differenti fra di loro e dal teorico, per poter ad essi attribuire una formula. Probabilmente il composto principale che si forma anche in questi casi è il cloruro metallico.

* * *

Per poter meglio conoscere la natura dei composti ottenuti, si cercò di preparare dei derivati organici di essi ed infatti analogamente a quanto ottennero Basset e Taylor si fece reagire il composto di clorofosfato di calcio con anil na.

Si ottenne una massa dall'aspetto cristallino il cui punto di fusione oscillava fra i 150° e 153°, a 50° circa si ha una specie di sublimazione di una piccola quantità della sostanza; a 150 153° si ha la fusione della maggior parte di essa, seguita a temperatura superiore da sublimazione. Rimane per ultimo un piccolissimo residuo che non fonde a 280°

Il composto con l'anilina fu preparato nel modo seguente:

Ad una certa quantità pesata e sospesa in etere anidro fu aggiunta una quantità pesata di anilina di recente distillata. L'esperienza venne condotta in un tubo di reazione e alla temperatura ordinaria. La reazione che ne seguì fu piuttosto vivace e l'etere bollì. Si formò tosto un precipitato dall'aspetto cristallino e piuttosto voluminoso. A reazione terminata la massa ottenuta fu filtrata in crogiolo di Gooch e lavata con etere nel quale è insolubile. Dopo averla bene asciugata, con i mezzi usati per gli altri composti, se ne pesò una certa quantità che si sciolse nell'acqua bollente. L'eccesso di anilina non combinatosi col composto di calcio fu determinato con HCl $^{1}/_{10}$ normale. Si trovò che gr. 0,5914 di $Ca(OH)_2.2POCl_3$ si erano combinati con gr. 1,2851 di anilina, il che porterebbe al rapporto 2:1. Per cui si può attribuire la formula: $Ca(OH)_2.2POCl_3.2(C_6H_5NH_2)$ al composto ottenuto.

L'analisi di due preparati diede i seguenti risultati:

		Cl	Ph	Ca
	trov. %:	39,40;	11,83;	6,98.
per $Ca(OH)_2.2POCl_3.2(C_6H_5NH_2)$	calc. :	38,91;	11,43;	7,38.

Composto di $Ca(OH)_2.2POCl_3$ e etere etilico.

L'esperienza venne eseguita facendo reagire il composto $Ca(OH)_2.2POCl_3$ direttamente con l'etere. Si osservò che il composto si scioglie in esso poi lentamente precipita in una polvere cristallina.

La massa filtrata ed asciugata si scioglie, per quanto lentamente, nell'acqua a freddo.

I risultati ottenuti dall'analisi di un preparato, per qnanto non molto conformi al calcolato, possono permettere di asserire la formazione di un composto di addizione avente la formula $Ca(OH)_2.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5)_2O$.

CONCLUSIONI.

L'ossicloruro di fosforo dà con i composti a valenza aperta, come sono gl'idrati, prodotti di addizione analoghi a quelli che dà con gli ossidi e ai quali si può assegnare la formula generale $Me(OH)_2.2POCl_3$. Con idrati di metalli aventi forte elettroaffinità, come Ca e Mg, si ottengono reazioni nette, mentre che per idrati di metalli aventi minore elettroaffinità si ottengono reazioni che rappresentano uno stato di equilibrio fra i composti di addizione e i rispettivi cloruri e fosfati. Tale stato di equilibrio si sposta verso la formazione dei cloruri e dei fosfati col decrescere dell'elettroaffinità del metallo.

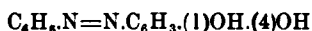
Tutto il cloro, tutto il fosforo e il metallo dei composti $Me(OH)_2.2POCl_3$ si può rivelare con i reattivi comuni quando il composto stesso sia stato sciolto nell'acqua, ciò che fa escludere la formazione di complessi stabili.

I composti $Me(OH)_2.2POCl_3$ danno con solventi organici, prodotti stabili all'aria e cristallizzati con due molecole di sostanza organica.

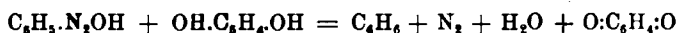
Genova. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Gennaio 1924.

BIGIAVI Dino e DE BENEDETTI Bruno. — Ossidazione del benzol-azo-idrochinone.

Col prendere in esame un azodifenolo come il benzolazoidrochinone:

$$C_6H_5.N{=}N.C_6H_3.(1)OH.(4)OH$$

abbiamo voluto renderci conto se fosse stato possibile mettere in evidenza qualche reazione dovuta alla posizione 1-4 dei due ossidrili.

L'idrochinone, del quale appunto il nostro azocomposto può considerarsi un derivato, si comporta in modo diverso dalla resorcina all'azione di vari reagenti. Quest'ultima infatti sostituisce facilmente nel suo nucleo gli atomi di idrogeno con altri residui. Così vediamo che l'acido nitrico la trasforma in acido stifnico, il bromo in tribromoresorcina, l'acido nitroso in dinitrosoresorcina [1], infine i diazotati normali sostituendosi gradatamente, in tribenzolazoresorcina. L'idrochinone invece con gli stessi reagenti mostra una grande tendenza ad ossidarsi. Così i diazotati, liberando azoto, lo trasformano in chinone [2]:

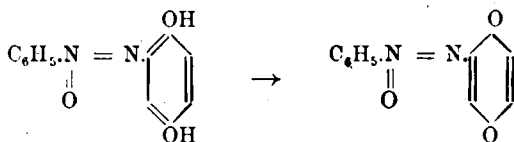
$$C_6H_5.N_2OH + OH.C_6H_4.OH = C_6H_6 + N_2 + H_2O + O{:}C_6H_4{:}O$$

l'acido nitroso reagisce, come abbiamo avuto occasione di constatare, istantaneamente con l'idrochinone, trasformandolo in chinidrone; con eccesso di vapori nitrosi si ha in un secondo tempo la formazione del chinone, il quale viene con probabilità ulteriormente trasformato in un derivato chinidronico dell'acido nitranilico [3].

Se quindi dell'idrochinone si vogliono ottenere l'azo- e i nitro-derivati, bisogna far agire i diazotati normali [4] e l'acido nitrico [5] sopra il suo etere monobenzoilico [6] (con l'acido nitrico si possono im-

(1) *Fitz*, Ber. 8, 632 (1875); *Fabre*, Chem. Zentr. I, 600 (1923). (2) *Orton* e *Everatt*, J. Chem Soc. 93, 1010 (1908). (3) *Schmidt*, Ber. 33, 3247 (1900). (4) *Witt* e *Johnson*, Ber. 26, 1909 (1893). (5) *Kehrmann, Sandoz, Monnier*, Helvetica chim. Acta IV, 943 (1921). (6) Facendo svolgere l'acido nitroso (da nitrito e acido solforico) sopra la soluzione eterea del monobenzoilidrochinone abbiamo trasformato quantitativamente questo nel nitroderivato p. f. 95°. La reazione di sostituzione dei gruppi NO_2 non procede oltre.

piegare anche gli eteri dibenzoilico o diacetilico) e saponificare i prodotti ottenuti.

In un certo senso anche il benzolazo-idrochinone e gli azossiderivati isomeri da esso ottenuti, risentono l'influenza della posizione 1-4 dei loro ossidrili, come abbiamo potuto osservare in alcune reazioni. Così l'ossidazione del benzolazoidrochinone per passare agli azossiderivati con acido peracetico non riesce se non a traverso i derivati benzoilici e acetilici, che proteggano uno od entrambi gli ossidrili. L'azione del bromo sopra il benzol-α-azossiidrochinone non conduce a composti ben definiti; bensì un atomo di bromo entra nel residuo idrochinonico, bromurando il derivato monobenzoilico dell'azossicomposto. L'acido nitroso dà con quest'ultimo un nitroderivato; invece sopra il benzol-α-azossiidrochinone agisce da ossidante, trasformandolo cioè in benzol-α-azossichinone:

$$\underset{\overset{\|}{O}}{C_6H_5.N} = N.C_6H_3(OH)_2 \longrightarrow \underset{\overset{\|}{O}}{C_6H_5.N} = N.C_6H_3O_2$$

Il benzol-α azossichinone, primo rappresentante ottenuto di composti di questo tipo, mostra alcune reazioni proprie delle sostanze chinoidi:

1. Esso si prepara facilmente facendo agire il perossido di piombo sopra la soluzione acetica dell'idrochinone corrispondente. Il suo modo di preparazione può essere avvicinato a quello usato da Willstätter per diverse sostanze chinoidi, quali la chinondiimina (7) dalla p fenilendiamina, il difenochinone (8) dal p-difenolo.

2. La fenilidrazina e anche l'idrossilamina riducono rapidamente il benzol α-azossichinone a benzol-α-azossiidrochinone. Willstätter e Benz (9) impiegando il primo di questi riducenti hanno trasformato la chinonazina in p azofenolo.

3. Il benzol-α-azossichinone manifesta inoltre altra proprietà ossidante, liberando iodio da una soluzione di ioduro di potassio, debolmente acidificata con acido acetico.

(7) *Erdmann*. Ber. **37**, 2910; *Willstätter* e *Pfannenstiel*, Ber. **37. 4605, (1904).**
(8) *Willstätter* e *Kalb*, Ber. 38, 1232 (1905). (9) *Willstätter* e *Benz*, **Ber. 39,** 3482 (1906).

4. Esso cristallizza in aghi gialli, il colore dei quali molto assomiglia a quello del chinone, e fonde con vivace decomposizione a 133°.

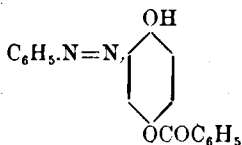
Per contro, in altre proprietà il suo comportamento è differente da quello di alcune sostanze chinoidi. Così p. es. non viene ridotto dall'anidride solforosa; osserviamo però che l'azione riducente di questo reattivo, se si esplica facilmente nel passaggio da chinone ad idrochinone, è straordinariamente lenta nella trasformazione della chinonazina in p-azofenolo. Il benzol-α-azossichinone non è volatile, nè dà composti di tipo chinidronico con l'azossidrochinone.

L'ossidazione con perossido di piombo del benzolazoidrochinone non ci ha condotto ad un unico prodotto; fra il miscuglio di sostanze formatesi, ne abbiamo isolato una che imbrunisce a 160° e fonde a 172°, la quale forse rappresenta un composto chinonico.

* * *

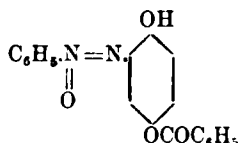
Veniamo ora da esporre le ragioni che ci hanno indotto a stabilire la struttura dei due benzolazossiidrochinoni isomeri.

Il benzolazo-benzoilidrochinone, ottenuto per copulazione del diazotato con il monobenzoilidrochinone, e al quale spetta per conseguenza la seguente struttura:

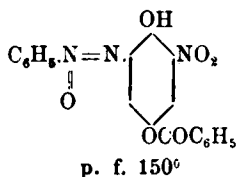
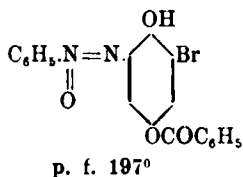
$$C_6H_5.N{=}N\text{-}C_6H_3(OH)(OCOC_6H_5)$$

può considerarsi come un orto-ossiazocomposto, se si ritiene che il suo ossidrile in meta al gruppo azoico, protetto dal radicale benzoilico, non eserciti particolare influenza nell'andamento delle reazioni. Esso si ossida senza alcuna difficoltà con l'acido peracetico formando i due azossiderivati isomeri, fondenti rispettivamente a 167° e 121°.

Il composto fondente a 167° reagisce con acido nitroso, dando origine ad un nitroderivato, reagisce con bromo formando un monobromoderivato (p. f. 197°), il quale per ulteriore azione del bromo dà un miscuglio di prodotti, difficilmente separabili: riducendo questi, si ha come base volatile in corrente di vapore soltanto anilina. In analogia

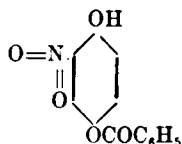
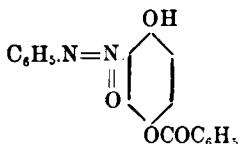
a considerazioni esposte già da qualche anno ([10]), la proprietà di reagire con acido nitroso porta ad ammettere nella molecola di questo benzolazossidrochinone il residuo: $=N.C_6H_3OH(OCOC_6H_5)$; nel nitroderivato il gruppo $-NO_2$ entra in posizione orto all'ossidrile libero. D'altra parte l'assenza di basi bromurate volatili in corrente di vapore e la presenza di anilina nella riduzione dei derivati bromurati, permette di considerare la presenza del residuo: $C_6H_5.N(:O)=$, inaccessibile all'entrata del bromo; nel monobromoderivato perciò il sostituente è entrato nel residuo idrochinonico, in orto all'ossidrile libero. La struttura di α azossiderivato, quindi, per questo benzolazossi-benzoilidrochinone ben risponde alle sue proprietà:

OH
$C_6H_5.N=N.$ (ring)
$\|$
O
$OCOC_6H_5$

e per il bromo- e il nitro-derivato:

OH
$C_6H_5.N=N.$ (ring) Br
$\|$
O
$OCOC_6H_5$
p. f. 197°

OH
$C_6H_5.N=N.$ (ring) NO_2
$\|$
O
$OCOC_6H_5$
p. f. 150°

Ora anche l'altro isomero, cui di conseguenza si attribuisce la forma β, conferma la sua struttura nel non reagire con acido nitroso; in analogia a quanto accade per esso, anche il nitrobenzoilidrochinone, il quale egualmente ha l'azoto pentavalente in orto all'ossidrile libero, è inerte di fronte a questo reattivo, come risulta da nostre esperienze:

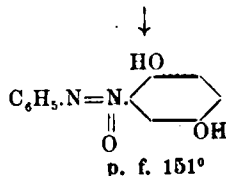
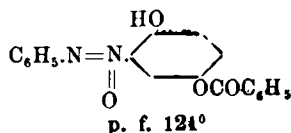
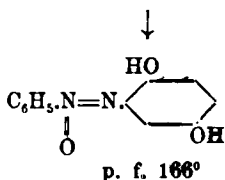
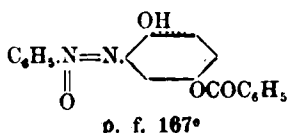
OH
$C_6H_5.N=N.$ (ring)
$\|$
O
$OCOC_6H_5$

OH
$O=N.$ (ring)
$\|$
O
$OCOC_6H_5$

([10]) *Angeli*, Rend. Accad. Lincei **23**, 557 (I), 30 (II) (1914); *Angeli, Bigiavi, Carrara*, Rend. Accad. Lincei, **31**, 439 (1922); *Bigiavi* e *Giannini*, Rend. Accad. Lincei, **31**, 110 (II) (1922); *Bigiavi* e *Poggi*, Rend. Accad. Lincei, **32**, (II), 168 (1923).

Per saponificazione dell'isomero α. che si forma nell'ossidazione in quantità preponderante rispetto al β, si ottiene il benzol-α-azossiidro-cbinone fondente a 166°, solubile in alcali con colorazione azzurro-violacea intensa (come il benzolazoidrochinone); dall'isomero β si ha, saponificando, il benzol β-azossidrochinone (p. f. 151°), solubile in alcali con colorazione rosso sangue:

$$C_6H_5.N(=O)=N.C_6H_3(OH)(OCOC_6H_5) \quad \text{p. f. } 167^\circ \qquad\qquad C_6H_5.N(=O)=N.C_6H_3(HO)(OCOC_6H_5) \quad \text{p. f. } 121^\circ$$

$$\downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$C_6H_5.N(=O)=N.C_6H_3(HO)(OH) \quad \text{p. f. } 166^\circ \qquad\qquad C_6H_5.N(=O)=N.C_6H_3(HO)(OH) \quad \text{p. f. } 151^\circ$$

Un'ultima osservazione ci resta da fare sui composti da noi preparati: il colore diminuisce in modo notevole dal benzolazo-idrochinone, e riepettivamente dagli azossiderivati isomeri, ai loro eteri dibenzoilici e diacetllici, come risulta dalla seguente tabella:

	monobenzoil-derivato	dibenzoilderivato diacetilderivato benzoil-acetil-deriv.
Benzolazo-idrochinone rosso granato o nero con riflessi verdi. f. 149°.	rosso arancio f. 110°	giallo arancio f. 155°; f. 112°; f. 111°
Benzol-α-azossiidrochinone giallo dorato. f. 166°.	giallo limone f. 167°	bianco (allo stato di purezza) f. 146°; f. 113°; f. 133°
Benzol-β-azossiidrochinone rosso chiaro. f. 151°.	giallo f. 121°	—
Benzol-α-azossi-nitro-idrochinone giallo marrone. f. 188°.	giallo carico f. 150°	—
Benzol-α-azossi-bromo idrochinone giallo marrone. f. 191°.	giallo limone f. 197°	—

PARTE SPERIMENTALE.

Benzolazo-idrochinone.

Si ottiene per saponificazione del benzolazo-benzoilidrochinone secondo l'indicazione di Witt e Johnson, con qualche cambiamento nelle modalità. Gr. 2,5 si disciolsero a caldo in 10 volte il peso di alcool, e si trattarono a freddo con gr. 2,5 di idrato potassico sciolto in pochissima acqua: si ottennero così gr. 1,65 di benzolazo-idrochinone, fondente a 143°. Trovammo utile cristallizzarlo, invece che dall'acido acetico, dal benzolo, in cui è abbastanza solubile. Così ottenuto, si presenta in minuti cristallini neri a riflessi verde cantaride, oppure in una polvere rosso granato fondente a 149°.

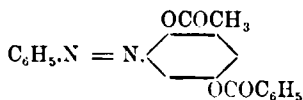
Reagisce con l'acido nitroso dando non già un nitroderivato, ma una sostanza simile a quella ottenuta con perossido di piombo e che fonde fra 160° e 170°.

La soluzione acetica, per aggiunta di perossido di piombo, scurisce fino ad assumere un colore rosso bruno, e per diluizione si ha un precipitato fioccoso marrone. Da questo prodotto con successive cristallizzazioni da cloroformio o da benzolo, si sono separati in piccola quantità dei cristallini rosso-vivo, fondenti a 172° con annerimento da 160°. La sostanza così ottenuta è forse il benzolazochinone o un polimero di esso; è poco solubile in etere, molto in benzolo, acetone e cloroformio; colora lentamente gli alcali in bruno. Un'analisi eseguita su di essa ha dato il seguente risultato:

trov. %: N 12,86.

per $C_{12}H_8O_2N_2$ calc. : 13,21.

Benzolazo-benzoilacetilidrochinone.

$$C_6H_5.N = N.C_6H_3(OCOCH_3)(OCOC_6H_5)$$

Si ottiene per acetilazione del benzolazo-benzoilidrochinone: Gr. 7,5 di tale sostanza si disciolgono in 35 gr. di anidride acetica, e si fanno bollire per tre ore; si versa quindi in acqua, si elimina l'eccesso di anidride acetica con carbonato sodico e si cristallizza la sostanza, ben

lavata con acqua e seccata, dall'alcool; si ottengono così gr. 7 di composto fondente a 110°.

Si presenta come polvere cristallina o in aghetti giallo-arancione simili nel colore al bicromato. È abbastanza solubile in alcool, in acido acetico, molto in benzolo e in acetone. Fonde a 111° in un liquido rosso scuro.

trov. %: N 7,77.
per $C_{21}H_{16}O_4N_2$ calc. : 7,79.

Benzolazo-dibenzoilidrochinone.

Si ottiene per benzoilazione del benzolazobenzoilidrochinone: si discioglie tale composto in una soluzione diluita di idrato sodico, e si tratta con cloruro di benzoile in eccesso: comincia subito a separarsi il dibenzoilderivato in masse rotondeggianti gialle; si agita finchè la soluzione non è virata dall'azzurro al rosso chiaro; si fa poi bollire con alcool e infine si cristallizza dall'acetone, da cui si separa in globuletti giallo-arancioni, che a 153-155° fondono in un liquido rosso. Il composto è molto solubile in benzolo, assai in acetone, e poco in alcool.

trov. %: N 7,03.
per $C_{28}H_{18}O_4N_2$ calc. : 6,63.

Benzolazodiacetilidrochinone.

Si ottiene per acetilazione del benzolazoidrochinone; si fa bollire la sostanza con eccesso di anidride acetica per tre ore; lavato e seccato, si cristallizza dall'etere di petrolio (p. e. 60°-70°), da cui si separa in granuli cristallini arancioni fondenti a 112°; negli altri solventi è assai solubile.

trov. %: N 9,32.
per $C_{16}H_{14}O_4N_2$ calc. : 9,39.

Benzol-α-azossi-benzoilidrochinone.

$$C_6H_5.N(:O) = N.C_6H_3.OH(1).OCOC_6H_5(4)$$

Gr. 5 di benzolazobenzoilidrochinone si sciolgono a caldo con colorazione rossa in 70 gr. di acido acetico; si aggiungono gr. 2,5 di perhydrol; dopo circa 120 ore, con aggiunta di altri 4 gr. di perhy-

drol, ad una temperatura mantenuta sempre sui 60 80°, l'ossidazione può dirsi terminata: il liquido è notevolmente schiarito e si ha la separazione di una sostanza cristallina giallo limone (gr. 3 circa) che fonde fra 150-155° e che si filtra dal liquido acetico, nel quale, come vedremo, si ricerca l'azossiderivato isomero. A temperatura più elevata aumenta la velocità di ossidazione, ma diminuisce anche il rendimento in modo notevole.

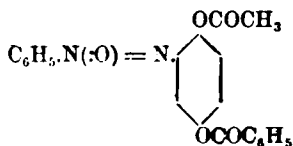
Il prodotto a p. f. 150 155°, bollite con alcool concentrato, lascia come insolubile a caldo una piccolissima quantità di cristallini bianchi, che ricristallizzati dal benzolo si presentano in prismetti incolori fondenti a 200° i quali non contengono azoto e all'analisi danno i seguenti dati: C % 75,5; H % 4,86.

Il benzol-α-azossi-benzoilidrochinone è una polvere cristallina giallo-chiara, fondente a 167° in un liquido giallo. Solubilissima in acetone, assai solubile a caldo in benzolo e in cloroformio, meno in alcool e in acido acetico, quasi insolubile in etere ed in ligroina; è lentamente solubile in alcali con colorazione rosso violacea.

trov. %: N 8,81.

per $C_{19}H_{14}O_4N_2$ calc. : 8,38.

Benzol-α-azossi-benzoilacetilidrochinone.

$$
C_6H_5.N(:O) = N.C_6H_3(OCOCH_3)(OCOC_6H_5)
$$

Si prepara con buon rendimento ossidando l'azoderivato corrispondente con acido peracetico. Gr. 7 benzol-azo-benzoilacetilidrochinone puro si sciolgono in cc. 120 di acido acetico e si trattano con 10 cc. di perhydrol (acqua ossigenata al 30 %); dopo 30 ore a 60-70° l'ossidazione è compiuta.

Dal liquido giallo-arancio si separano cristalli lucenti dell'azossiderivato; si diluisce con acqua e si ottengono gr. 6,5 del composto quasi puro (p. f. 120-128°); dopo due cristallizzazioni da benzolo fonde nettamente a 133°. Il benzol-α-azossi-benzoilacetilidrochinone è abbastanza solubile in alcool a caldo, pochissimo a freddo, e si separa in squamette lucenti giallo-oro; dall'acido acetico si ha in cristalli rossi trasparenti, tabulari rombici, spesso di grandezza notevole, che lasciati

all'aria diventano opachi, trasformandosi in una polvere giallo-chiara; ciò è dovuto alla perdita di due molecole di acido acetico di cristallizzazione; infatti dopo tre ore a 100° gr. 0,3646 di sostanza perdettero gr. 0,085 di acido acetico:

trov. %: 23,3.

per $C_{21}H_{16}O_5N_2 2C_2H_4O_2$ calc. : 24,1.

In benzolo è molto più solubile; da esso si separa assai lentamente in minuti cristalli bianchi, quando il prodotto sia purissimo; altrimenti in ciuffi giallo chiari.

trov. %: N 7,69 ; C 66,87 ; H 4,59.

per $C_{21}H_{16}O_5N_2$ calc. : 7,45 67,02 4,25.

In soluzione cloroformica non reagisce con bromo.

Benzol-α-azossi-dibenzoilidrochinone.

Gr. 0,5 di benzol-azo-dibenzoilidrochinone si sciolgono a caldo in circa cc. 5 di acido acetico; dopo 24 ore con eccesso di perhydrol a 100° si separa dal liquido quasi incoloro l'azossiderivato in squamette assai rifrangenti; da poco benzolo si ha in minuti cristalli bianchi fondenti a 146-146,5°.

trov. %: N 6,67.

per $C_{26}H_{18}O_5N_2$ calc. : 6,39.

E' molto solubile in benzolo, in acetone ed in etere; poco in alcool e in acido acetico; impartisce a questi solventi una leggera colorazione gialla, e dalle soluzioni sature si separa per raffreddamento solo assai lentamente. Esso risulta identico al prodotto ottenuto per benzoilazione del benzol-α-azossi-idrochinone con il metodo di Schotten-Baumann.

Benzol-α-azossi-diacetilidrochinone.

Si prepara facendo bollire per 1/2 ora il benzol-α-azossi-idrochinone con lieve eccesso di anidride acetica. Polvere cristallina marrone-chiara quasi bianca; solubilissima in benzolo, meno in alcool, con colorazione bruna. Fonde a 111-113°.

trov. %: N 9,08.

per $C_{16}H_{14}O_5N_2$ calc. : 8,91.

Benzol-α-azossi-idrochinone.

Si ottiene per saponificazione del benzol-α-azossi-benzoilacetilidrochinone, essendo questo il derivato che più facilmente si prepara. Non si ha per ossidazione diretta del benzol-azoidrochinone con acido peracetico, perchè in tal caso probabilmente l'ossidazione si porta sul nucleo dell'idrochinone.

Gr. 7 di benzoilacetilderivato si sciolgono a ricadere in 120 cc. di alcool; si raffredda rapidamente, e alla sostanza in buona parte separatasi in minutissimi aghetti, si aggiungono gr. 7 di idrato potassico, sciolto in poca acqua, agitando continuamente: la soluzione passa bruscamente dal giallo al rosso sangue e poi gradatamente all'azzurro-viola; si ha un leggero riscaldamento, si avverte l'odore del benzoato di etile, e tutta la sostanza è nuovamente passata in soluzione. Si diluisce con acqua e si acidifica cautamente con acido solforico diluito: dalla soluzione colorata in giallo, si separa lentamente il benzol-α-azossi-idrochinone in fiocchetti cristallini giallo-marroni. Si ricristallizza da molto benzolo, cui impartisce una colorazione marrone scurissima, e si ottiene in pagliuzze giallo-oro, che anneriscono verso 162° e fondono in un liquido nero a 166°. Non è molto solubile in etere, assai più in acido acetico e in acetone. Negli idrati alcalini si scioglie con colore azzurro-viola: facendo gorgogliare in tale soluzione dell'acido carbonico, in un primo tempo il liquido assume una colorazione rosso rubino, che indica probabilmente la salificazione di uno solo dei due ossidrili [11], poi si scolora e contemporaneamente si separa l'azossiderivato cristallino. E' solubile in ammoniaca con colore violetto.

trov. %: N 12,22.

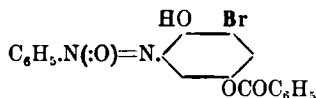
per $C_{12}H_{10}O_3N_2$ calc. : 12,17.

Esposto alla luce, prima scurisce assai lentamente, passando dal giallo chiaro al bruno, quindi diviene quasi incoloro. Si scioglie in acido solforico concentrato con colore rosso. Reagisce con bromo anche in soluzione cloroformica, assai vivamente: si ottiene un prodotto pecioso rosso, che non si riesce a purificare. Dall'acido nitroso viene ossidato a benzol-α-azossichinone: si scioglie la sostanza in etere in imbuto a rubinetto: si aggiunge una soluzione acquosa di nitrito sodico iu eccesso e poi a poco per volta acido solforico diluito: la solu-

[11] Cfr. per i sali dei nitroidrochinoni, *Kehrmann* ecc. Helvetica Ch. Acta **4**. 943 (1921).

zione eterea scurisce; dopo circa 3 ore si separa dallo strato acquoso, si lava con acqua, e si distilla il solvente, ricristallizzando poi il residuo da benzolo: si hanno così aghetti gialli fondenti a 130° che si identificano con il benzol-α-azossichinone. Non reagisce con i sali di diazonio in soluzione alcalina.

Benzol-α-azossi-benzoil-bromo-idrochinone.

$$C_6H_5.N(:O)=N.C_6H_2(OH)(Br)(OCOC_6H_5)$$

Gr. 1,4 di benzol-α-azossibenzoilidrochinone si sciolgono in 100 cc. di cloroformio, e si trattano a freddo con un eccesso di bromo (cc. 0,3); dopo tre ore il bromoderivato si è in gran parte separato in una polvere cristallina giallo chiara, che si lava, svaporato il solvente, con bisolfito e poi con acqua: fonde fra 178-190°. Ricristallizzato da poco benzolo fonde a 197°.

trov. %: N 7,09.

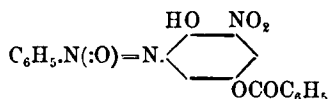
per $C_{19}H_{13}O_4N_2Br$ calc. : 6,78.

Reagisce con bromo, dando luogo, ad un miscuglio di composti, che non abbiamo isolato. Questi prodotti bromurati, ridotti con stagno e acido cloridrico, hanno dato come base volatile in corrente di vapore soltanto anilina.

Benzol-α-azossi-bromoidrochinone.

Si ha per saponificazione dal derivato precedente. La soluzione alcalina colorata in azzurro, passa istantaneamente al rosso mattone per aggiunta di acido solforico diluito, e contemporaneamente si separa l'azossiderivato in aghetti marroni. Si ricristallizza da poco alcool, da cui a freddo si separa in aghi giallo-bruni sericei fondenti fra 188-191° in un liquido nero con vivace sviluppo gassoso. Reagisce con bromo, anche in soluzione cloroformica.

Benzol-α-azossi-benzoil-nitro-idrochinone.

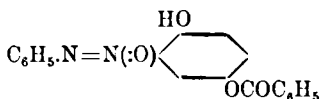
$$C_6H_5.N(:O)=N.C_6H_2(OH)(NO_2)(OCOC_6H_5)$$

Si sciolgono gr. 0,5 di benzol-α-azossi-benzoilidrochinone a caldo in circa cc. 10 di acido acetico, e quindi si raffredda rapidamente in modo che la sostanza si separi in cristalli minutissimi; si aggiungono allora, agitando continuamente, gr. 0,1 di nitrito sodico in circa mezz'ora. Dopo 12 ore, nella bevuta tappata, il liquido è imbevuto di cristalli giallo-carico del nitroderivato, assai più colorato della sostanza di partenza; si diluisce con acqua e si filtra. Fonde a 140-145°. Da poco benzolo si separa lentamente in globuli gialli, fondenti a 149-150° in un liquido arancione. Solubile in acetone, meno in alcool.

trov. %: N 11,08.
per $C_{19}H_{13}O_6N_3$ calc. : 11,33.

Benzol-α-azossi-nitroidrochinone.

Si scioglie a caldo il benzoilderivato in alcool, poi si aggiunge un lieve eccesso di idrato potassico concentrato; il liquido si colora in rosso viola e poi in azzurro intensissimo; si diluisce con acqua e si acidifica con acido solforico diluito; se l'aggiunta viene fatta lentamente, si ha un netto viraggio del colore dall'azzurro al rosso rubino, e successivamente si separa il nitroazossiderivato in fiocchi voluminosi arancioni. Poco solubile in benzolo; cristallizza dall'alcool in rosette di aghetti giallo-marroni, che scuriscono a 175° e fondono a 188° in un liquido bruno con leggera decomposizione. Negli idrati e carbonati alcalini si scioglie con colorazione azzurra; facendo passare una corrente di acido carbonico nella soluzione alcalina si ha prima un colore rosso del liquido (probabile salificazione di un solo ossidrile), e poi la separazione del nitroazossiderivato, in fiocchi arancioni.

Benzol-β-azossi-benzoilidrochinone.

$$\overset{HO}{C_6H_5.N{=}N(:O)\langle\overline{\quad\quad}\rangle}_{OCOC_6H_5}$$

Si ottiene in piccola quantità, rispetto all'isomero α, nell'ossidazione con acido peracetico del corrispondente azoderivato. Benchè differisca dall'isomero per il punto di fusione e per altre proprietà, difficile ne è la separazione. Quando l'ossidazione del benzolazo-benzoilidrochinone può dirsi terminata, come abbiamo descritta nella preparazione del corrispondente azossiderivato α, filtrata la parte separatasi dall'acido acetico (p. f. 150-155°), le acque madri diluite con acqua hanno separato un prodotto cristallino giallo che fonde fra 110° e 130°. Si scioglie in poco benzolo a caldo: cominciano a separarsi cristallini granulari giallo chiari dell'isomero α; dopo poco, si decanta il liquido: continua più lentamente la separazione di cristalli, che sono aghiformi e colorati in giallo più intenso e fondono a 118-123°. Si filtrano e dopo due cristallizzazioni da benzolo fondono a 120-121°.

trov. %: N 8,40.

per $C_{19}H_{14}O_4N_2$ calc. : 8,38.

E poco più solubile del suo isomero nei vari solventi; a differenza di esso non reagisce con acido nitroso.

Benzol-β-azossi-idrochinone.

Si sospende il benzoilderivato in poco alcool, quindi a freddo si tratta con soluzione concentrata di idrato potassico: quando tutta la sostanza è passata in soluzione con una colorazione rosso sangue intensissima e persistente, si diluisce con acqua e si acidifica cautamente con acido solforico diluito: si separa l'azossiderivato in fiocchi giallo arancioni che fondono a 146-149°. Da poco benzolo si ha in una polvere cristallina rosso granato, fondente a 151° in un liquido nero. Il punto di fusione misto con l'isomero α è circa 138°.

Si scioglie negli idrati alcalini con colore rosso sangue, mentre l'isomero α con colore azzurro violetto; in ammoniaca in rosso rubino. La sua soluzione, esposta al sole scurisce assai più rapidamente di quella del suo isomero, poi in un secondo tempo schiarisce nuovamente.

Colora l'acido solforico concentrato in rosso bruno. Reagisce in soluzione acetica con perossido di piombo: data la scarsità di materiale a disposizione, abbiamo osservato soltanto che si forma una sostanza marrone, fondente verso 80°, facilmente solubile in benzolo, insolubile in alcali; essa è probabilmente il benzol-β-azossichinone, avendo noi con analogo procedimento ossidato il benzol-α-azossiderivato in:

Benzol-α-azossi-chinone.

Gr. 1 di benzol-α-azossi-idrochinone si scioglie in 20 cc. di acido acetico; si aggiungono agitando, a piccole porzioni gr. 4 di perossido di piombo. La soluzione diviene gialla e si riscalda leggermente, mentre subito si separano i cristallini aghiformi del benzolazossi-chinone. Dopo tre ore si diluisce con acqua, si filtra e si lascia asciugare senza scaldare; si estrae quindi con etere e si cristallizza da benzolo, da cui si separa in minuti aghetti felposi, colorati in un giallo che ricorda quello del chinone, fondenti a 133° in un liquido bruno, decomponendosi subito con sviluppo gassoso.

trov. %:	C 63,58;	H 4,06;	N 12,33.
	C 63,32	3,97	—
per $C_{12}H_8O_3N_2$ calc.	: C 63,14	3,51	12,29.

Poco solubile in alcool e in etere, abbastanza in benzolo. A freddo colora lentamente le soluzioni degli idrati alcalini in giallo bruno; scaldando, si scioglie con la colorazione azzurro violacea del benzol-α-azossiidrochinone. Non presenta la proprietà di dare derivati chinidronici con l'idrochinone nè con il benzol-α-azossiidrochinone.

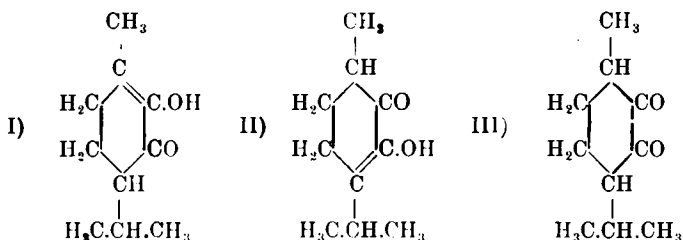
Non viene ridotto in soluzione alcoolica da anidride solforosa; lo è invece facilmente dalla fenilidrazina, dall'idrossilammina e dall'joduro potassico (quest'ultimo in soluzione leggermente acida per acido acetico): una piccola quantità di sostanza sciolta in poco benzolo si tratta con eccesso di fenilidrazina: la soluzione prima gialla passa subito al rosso vivo e il cambiamento di colore è accompagnato da notevole sviluppo gassoso; svaporando il solvente, si ottengono cristalli rossi del benzol-α-azossidrochinone che purificati da benzolo fondono a 165°.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Organica del R. Istituto di Studi Superiori Dicembre 1923.

CUSMANO G. e CATTINI E. — Ossidazioni catalitiche in presenza di nero di platino. Ossidazione della buccocanfora (Nota II).

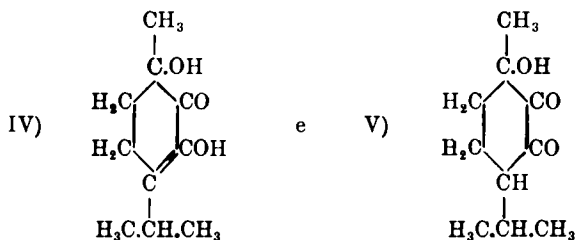
In una prima nota ([1]) fu riferito che la buccocanfora tenuta in soluzione eterea e a contatto di nero di platino, in presenza d'aria, si ossida fornendo vari prodotti di graduale attacco e demolizione, alcuni dei quali erano stati già ottenuti ossidando con altri reattivi quella sostanza e alcuni invece del tutto sconosciuti. Precisamente quest'ultimi rappresentano i termini d'ossidazione più vicini alla sostanza madre e di essi uno corrisponde alla formola grezza $C_{10}H_{16}O_3$ e altri due corrispondono a quella $C_{10}H_{18}O_4$.

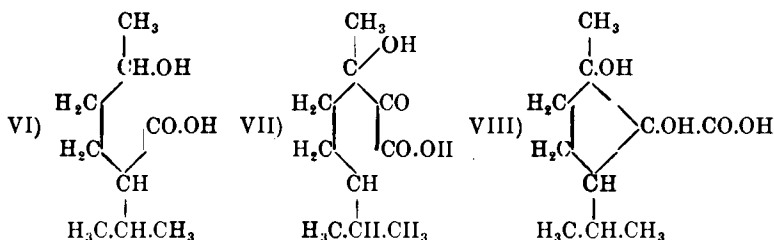
Ci siamo ora proposti di determinarne le rispettive formole di struttura, per poter adire al meccanismo del processo d'ossidazione suddetto; e per principiare abbiamo rivolto la nostra attenzione al comportamento chimico del prodotto $C_{10}H_{16}O_3$. Poichè differisce dalla buccocanfora per un atomo d'ossigeno e inoltre conserva qualcuno dei caratteri di questa (solubilità negli alcali caustici, reazione colorata con cloruro ferrico), abbiamo pensato potesse trattarsi di un'*ossibuccocanfora.* E così è difatti, poichè con acido bromidrico si trasforma nella *monobromobuccocanfora* descritta tempo addietro da uno di noi ([2]). Come vedremo subito, l'ossidrile è al carbonio I dello scheletro cimenico della sostanza madre; vale a dire la formola dell'ossibuccocanfora deve discendere dalla II o dalla III delle tre formole tautomeriche ammissibili ([3]) per la buccocanfora:

```
         CH3                  CH3                  CH3
          |                    |                    |
          C                    CH                   CH
      H2C/ \\C.OH          H2C/ \CO             H2C/ \CO
I)      |    |       II)     |    |      III)     |    |
      H2C\  /CO            H2C\ //C.OH          H2C\  /CO
          CH                   C                    CH
          |                    |                    |
      H3C.CH.CH3           H3C.CH.CH3           H3C.CH.CH3
```

La solubilità negli alcali caustici e la proprietà di dare con cloruro ferrico una colorazione a mo' dei fenoli farebbero preferire la deriva-

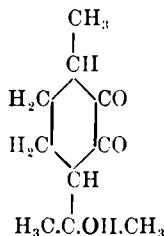
([1]) *Cusmano G.* Questa Gazzetta **53**, I, 158 (1923). ([2]) *Cusmano G.*, Rend. accad. Lincei [5^a], **22**, II, 569 (1913). ([3]) *Cusmano G.* e *Boccucci R.* Questa Gazzetta, **53**, II, 649 (1923).

zione dalla II, mentre la proprietà di combinarsi con due molecole di fenilidrazina parlerebbe per la discendenza dalla III: ne concludiamo che l'ossibuccocanfora può reagire secondo le seguenti due formole:

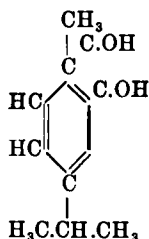
```
           CH3                           CH3
           |                             |
           C.OH                          C.OH
          /    \                        /    \
      H2C        CO                 H2C        CO
IV)    |         |         e   V)    |         |
      H2C        COH                H2C        CO
          \    //                       \    /
           C                             CH
           |                             |
        H3C.CH.CH3                    H3C.CH.CH3
```

La posizione dell'ossidrile al carbonio I ci risulta dal fatto che l'ossibuccocanfora, per azione degli alcali caustici si trasforma facilmente in due acidi monobasici $C_{10}H_{18}O_4$ i quali con iodio e idrato potassico forniscono iodoformio, contengono cioè un metile congiunto a un gruppo alcoolico o carbonilico. Ora è facile vedere che da un'ossibuccocanfora della sopradetta struttura non si possono avere per idrolisi che i tre acidi monobasici $C_{10}H_{18}O_4$ qui sotto

```
       CH3                 CH3                    CH3
       |                   | /OH                  |
       CH.OH               C/                     C.OH
      /                   /  \                   /    \
   H2C                 H2C    CO              H2C       \
VI) |      CO.OH  VII)  |     |        VIII)   |         >C.OH.CO.OH
   H2C     |           H2C    CO.OH           H2C       /
      \   /               \                      \    /
       CH                  CH                     CH
       |                   |                      |
    H3C.CH.CH3          H3C.CH.CH3             H3C.CH.CH3
```

i quali abbiano un metile trasformabile in iodoformio.

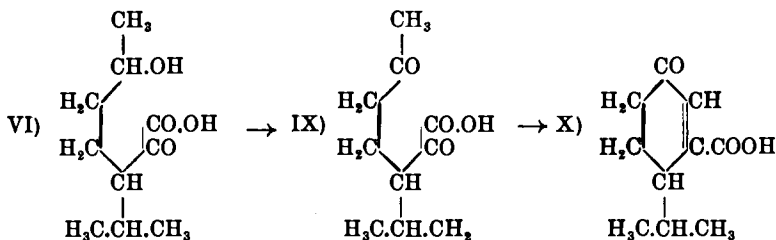
Però è anche vero che ciò potrebbe aversi dagli acidi che si genererebbero, sempre per idrolisi, da un'ossibuccocanfora di quest'altra struttura:

```
        CH3
        |
        CH
       /  \
   H2C      CO
    |       |
   H2C      CO
       \  /
        CH
        |
   H3C.C.OH.CH3
```

Ma una tal ipotesi noi possiamo escluderla tenendo conto del comportamento della monobromobuccocanfora (nella quale si può cambiare l'ossibuccocanfora) e di quello di uno dei due acidi $C_{10}H_{18}O_4$.

Circa la monobromobuccocanfora fu già provato ([4]) che essa, assai facilmente, per sottrazione di acido bromidrico si trasforma in metil-isopropil-pirocatechina:

```
          CH3
           | C.OH
           C
      HC /  \\ C.OH
        ||    |
      HC \\  /
           C
           |
       H3C.CH.CH3
```

e ciò appunto fa pensare che l'atomo di bromo si trovi nel nucleo.

Circa poi all'acido $C_{10}H_{18}O_4$ si è trovato che esso, per ossidazione e susseguente condensazione intramolecolare in presenza di acidi minerali si trasforma in un altro già descritto da Semmler e Mackenzie ([5]) e dai quali ebbe assegnata la formola X; ed è evidente che fra gli acidi $C_{10}H_{18}O_4$ più sopra schematizzati una tal trasformazione può subirla solamente quello della struttura VI:

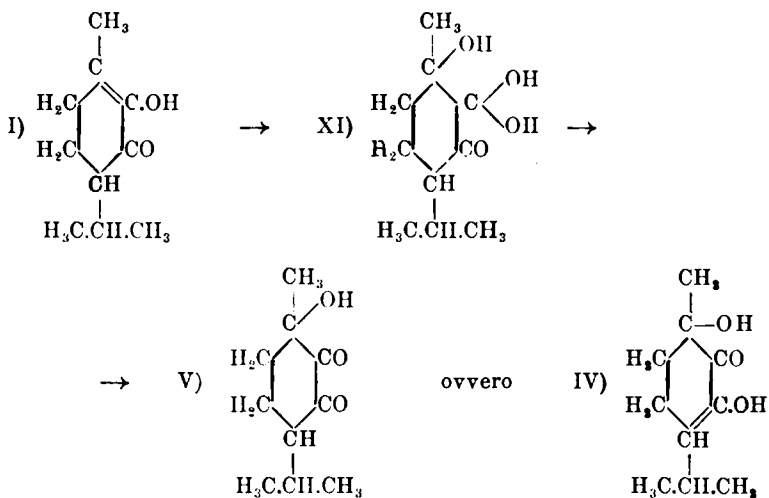
```
        CH3                      CH3                     CO
         |                        |                 H2C /  \ CH
       CH.OH                      CO                   |    ||
   H2C /                     H2C /                     |    ||
VI)   |     CO.OH    →  IX)     |     CO.OH   →  X)  H2C \  / C.COOH
   H2C \   / CO              H2C \   / CO                CH
         CH                        CH                     |
         |                         |                  H3C.CH.CH3
     H3C.CH.CH3                H3C.CH.CH3
```

L'acido cui abbiamo assegnato la struttura VI oltre che fra i prodotti di idrolisi dell'ossibuccocanfora, lo abbiamo anche identificato fra quelli ricavati dall'ossidazione catalitica della buccocanfora ed è precisamente uno dei due composti della formola grezza $C_{10}H_{18}O_4$ cui accennavamo in principio della nota. Non ci rimane allora che determinare la struttura conveniente all'altro composto.

([4]) *Cusmano G.* Rend. accad. Lincei [5ª], **28**, II, **30** (1919). ([5]) Ber. **39**, 1158 (1906).

Esso è di reazione neutra e non dà con cloruro ferrico alcuna colorazione; si trasforma con tutta facilità, eliminando acqua, in ossibuccocanfora; però siccome quest'ultima non si combina con acqua per ridare il composto $C_{10}H_{18}O_4$ dobbiamo concludere che esso si generi indipendentemente da quella. Anzi, le seguenti ragioni stabiliscono che esso è il primo prodotto dell'ossidazione della buccocanfora. Difatti, contenendo due atomi d'idrogeno e due d'ossigeno in più della sostanza madre deve formarsi per azione dell'ossigeno e dell'acqua; e poichè abbiamo dimostrato sperimentalmente (vedi in seguito) che l'ossidazione catalitica della buccocanfora avviene solamente in presenza d'acqua, l'azione dell'ossigeno e dell'acqua dev'essere concomitante e risolversi nell'addizione di due ossidrili.

Delle tre formule prospettate per la buccocanfora, la I e la II, contenendo un doppio legame, possono accordarsi con l'idea di un'addizione d'ossidrili; ma solamente la I ci dà per il composto ossidrilato (XI) una struttura che possa mettersi in relazione con l'ossibuccocanfora; difatti:

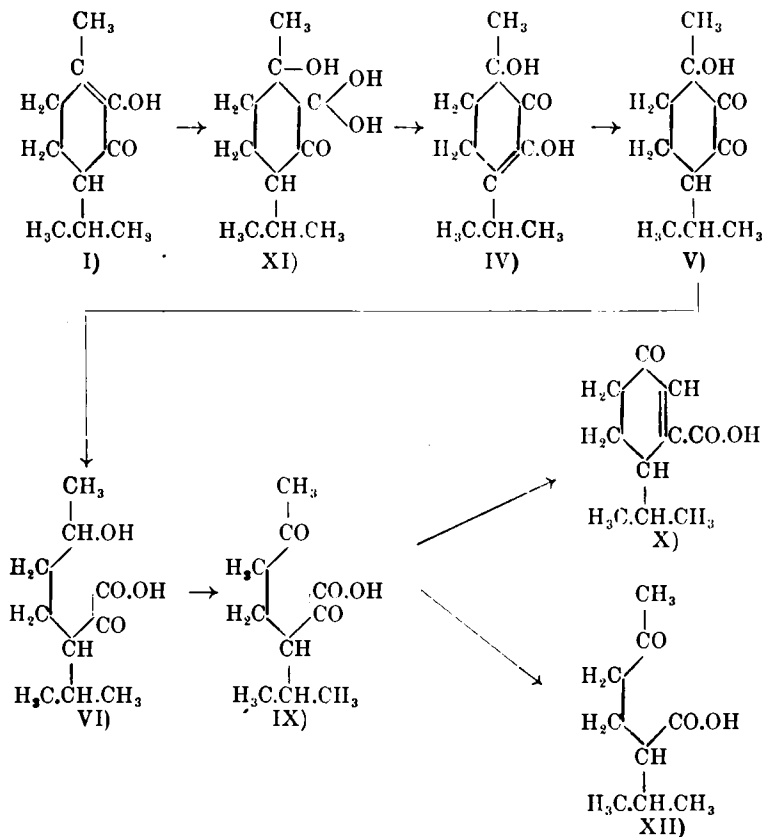
```
        CH3                          CH3
        |                            | /OH
        C                            C/        /OH
     //   \\                       /   \    C<
I) H2C     C.OH      →     XI) H2C      \     \OH     →
    |       |                   |        C
   H2C      CO                 H2C       CO
      \   /                       \   /
       CH                          CH
       |                           |
    H3C.CH.CH3                  H3C.CH.CH3

             CH3                                CH3
             | /OH                              |
             C/                                 C—OH
           /   \                              /   \
→   V)  H2C     CO        ovvero     IV)  H2C     CO
         |       |                         |       |
        H2C      CO                       H2C      C.OH
           \   /                             \   //
            CH                                CH
            |                                 |
        H3C.CH.CH3                        H3C.CH.CH3
```

Il composto ossidrilato non sarebbe che l'idrato dell'ossibuccocanfora nella forma dichetonica (V) e ciò spiega la facilità con cui perde acqua. L'ossibuccocanfora in ambiente acquoso mostra, invece, le reazioni della sua forma enolica IV e ciò spiega come non si ricombini con acqua per restituire il composto ossidrilato.

Come poi si rileva dal quadro seguente [6], per la formazione degli altri prodotti rinvenuti nell'ossidazione che descriviamo non occorre l'azione simultanea dell'ossigeno e dell'acqua; e d'altra parte non appare che essi si possano formare indipendentemente dal composto ossidrilato, il quale rimane, quindi, il primo prodotto della reazione.

CH_3 / C / H_2C C.OH / H_2C CO / CH / $H_3C.CH.CH_3$ I) → CH_3 / C—OH / H_2C C(OH)(OH) / H_2C CO / CH / $H_3C.CH.CH_3$ XI) → CH_3 / C.OH / H_2C CO / H_2C C.OH / C / $H_3C.CH.CH_3$ IV) → CH_3 / C.OH / H_2C CO / H_2C CO / CH / $H_3C.CH.CH_3$ V)

↓

CH_3 / CH.OH / H_2C CO.OH / H_2C CO / CH / $H_3C.CH.CH_3$ VI) → CH_3 / CO / H_2C CO.OH / H_2C CO / CH / $H_3C.CH.CH_3$ IX) → CO / H_2C CH / H_2C C.CO.OH / CH / $H_3C.CH.CH_3$ X) ; CH_3 / CO / H_2C / H_2C CO.OH / CH / $H_3C.CH.CH_3$ XII)

Il primo passo XI corrisponde a un ossidrilazione, come avviene nelle autossidazioni studiate da Traube; poi attraverso all'ossibuccocanfora IV o V si passa all'acido V su cui si svolge di nuovo l'azione

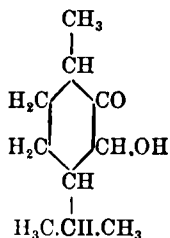
[6] I composti sono indicati cogli stessi numeri assegnati durante l'esposizione.

dell'ossigeno in presenza del platino (7) e si arriva all'acido VI, che noi però non abbiamo separato altro che sotto forma dei suoi derivati X e XII.

Confrontiamo ora questi risultati con quelli ottenuti da altri chimici che hanno sperimentato sulla buccocanfora processi d'ossidazione differenti dal nostro. Semmler e Mackenzie (l. c.), per mezzo dell'ozono in presenza d'acqua, la demolirono nettamente in acido α-isopropil-γ-acetil-n-butirrico, cioè arrivarono all'ultimo termine della nostra ossidazione (formola XII). Gli stessi AA. con permanganato hanno invece ottenuto un termine con dieci atomi di carbonio, che appare anche nella nostra demolizione, l'acido ciclico X, e ne spiegano la formazione ammettendo quella dell'acido IX instabile nelle condizioni delle loro esperienze. Ed invero in questi ultimi tempi Asahina e Kuwada (8) hanno preparato, sempre per ossidazione con permanganato della buccocanfora, l'acido IX e ne hanno verificato la facile trasformabilità nell'acido ciclico in seguito a perdita d'acqua.

Con i processi seguiti dai detti chimici l'attacco per ossidazione della buccocanfora comincia dalla parte del nucleo legata al metile e si spiega bene ammettendo un doppio legame fra gli atomi di carbonio 1 e 2 dello scheletro cimenico. Con il processo catalitico la demolizione comincia dalla stessa parte e si spiega allo stesso modo; però essa dà un maggior numero di termini e riesce più graduale.

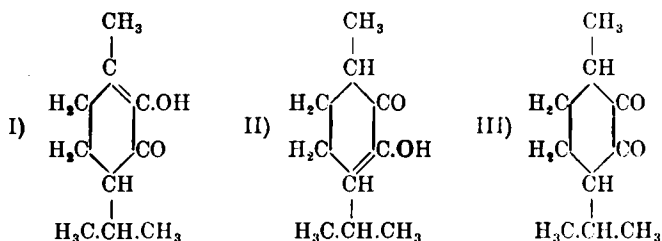
Ricordiamo che Cusmano e Boccucci (l. c.) hanno recentemente dimostrato che riducendo cataliticamente con idrogeno e platino la buccocanfora si forma 3-ossi-tetraidrocarvone:

```
          CH3
          |
          CH
        /    \
    H2C        CO
     |          |
    H2C        CH.OH
        \    /
          CH
          |
      H3C.CH.CH3
```

come se essa perciò reagisse, invece che con la struttura I come nei processi d'ossidazione, con l'una o l'altra delle strutture II e III.

Le due vie d'indagine dunque ci portano insieme alla conclusione che la buccocanfora, sostanza naturale importante perchè il suo studio

(7) Cfr. le nuove vedute di H. Wieland sul meccanismo dei processi d'ossidazione, Ber., **45**, 2606 (1912) e segg. (8) Chem. Zentr., **94**, I, 1391 (1923).

portò alla scoperta di una serie di composti detti diidropirocatechine e di comportamento chimico assai attraente (9), può reagire secondo varie strutture:

```
         CH3                    CH3                    CH3
         |                      |                      |
         C                      CH                     CH
    H2C ⁄ ⫽ \ C.OH         H2C ⁄  \ CO            H2C ⁄  \ CO
I)     |    |          II)    |    |         III)    |    |
    H2C \  ⁄ CO            H2C \ ⫽ ⁄ C.OH         H2C \  ⁄ CO
         CH                     CH                     CH
         |                      |                      |
     H3C.CH.CH3             H3C.CH.CH3             H3C.CH.CH3
```

però la via dell'ossidazione ci permette di precisare che una delle strutture dev'essere la I, mentre la via della riduzione c'indica semplicemente la possibilità delle stutture II e III.

* * *

I primi saggi d'ossidazione della buccocanfora con ossigeno elementare furono eseguiti (l. c.) tenendo a contatto del nero di platino la soluzione eterea della buccocanfora posta in grandi bevute imperfettamente chiuse, avendo cura di tanto in tanto di rimuovere la polvere metallica e di restituire l'etere che evaporava. In tal modo, per avere la quasi totale trasformazione di gr. 5 del composto occorrevano circa 15 giorni e ovviamente non potevamo formarci nessuna idea dell'andamento della reazione e della parte che poteva prendervi l'acqua assorbita dall'esterno. Per quest'ultimo riguardo, difatti, avendo caratterizzato fra i prodotti d'ossidazione due composti $C_{10}H_{18}O_4$ che, per possedere due atomi d'idrogeno in più della buccocanfora, devono formarsi con il concorso dell'acqua (essendo esclusi processi di riduzione) era importante stabilire se l'acqua non sia necessaria per determinare l'inizio dell'ossidazione. Perciò con nuove esperienze abbiamo eseguito la reazione in ambiente chiuso e con ossigeno concentrato.

Si è subito stabilito che usando etere e ossigeno secchi non si osserva che un leggiero ingiallimento della soluzione e un piccolo assorbimento d'ossigeno. Con etere saturo d'acqua, invece, l'ossidazione pro-

(9) Rend. accad. Lincei, [5a], **28**, II, 30 (1919).

cede rapidamente: 20 gr. di buccocanfora si trasformano quasi del tutto in poche ore.

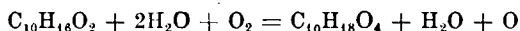
Ecco come abbiamo operato, valendoci dei mezzi che il laboratorio ci poneva a disposizione. L'apparato consisteva in un sistema di due bottiglie di circa due litri di cui l'una con un collo e l'altra con tre. Nella prima si mettevano cc. 150 d'etere saturo d'acqua, gr. 20 di buccocanfora, gr. 1 di nero di platino ed era adattata su un apparecchio di scuotimento che ne permetteva una regolare agitazione nella posizione normale, mentre per mezzo di un tubo di gomma a pareti spesse, della lunghezza di circa 30 cm. era unita con uno dei colli dell'altra bottiglia. Questa era fissata a un sostegno, aveva un manometro a mercurio nel secondo collo ed era raccordata con il terzo a una bombola d'ossigeno compresso. Si metteva in moto l'agitatore e si comprimeva un'atmosfera d'ossigeno. Dalle variazioni manometriche messe in rapporto con il volume iniziale dell'ossigeno, ecc. si ricavava di ora in ora il volume d'ossigeno assorbito.

Ecco i risultati di un'esperienza eseguita alla temperatura di 25° e usando come catalizzatore nero di Pt preparato secondo Löwe modificazione di Feulgen:

1ª ora	cc. 114	6ª ora	cc. 190
2ª »	» 114	7ª »	» 190
3ª »	» 397,90	8ª »	» 117
4ª »	» 435,90	9ª »	» 72
5ª »	» 294,10	10ª »	» 72

Naturalmente questi numeri non hanno valore che in rapporto alle condizioni dell'esperienza, e specialmente riguardo al campione di nero di platino che fu usato; però danno un'idea dell'andamento della reazione. Da principio l'assorbimento dell'ossigeno si fa lentamente e forse corrisponde alla saturazione del platino con quel gas; fra la seconda e la terza ora diviene assai più rapido; continua ad aumentare fra la terza e la quarta ora, dopo la quale comincia a diminuire. Fra la seconda e la terza ora s'inizia la separazione di laminette cristalline splendenti del prodotto ossidrilato $C_{10}H_{18}O_4$, ch'è pochissimo solubile nell'etere. La quantità di esso aumenta rapidamente nel periodo del maggior assorbimento d'ossigeno; tuttavia, sebbene fra la 3ª e la 5ª ora si consumi più ossigeno di quel che occorra per la totale trasformazione di 20 gr. di buccocanfora nel prodotto $C_{10}H_{18}O_4$, la formazione di questo continua per alcune altre ore, segno che avviene in concorrenza di altre reazioni. Difatti se, come abbiamo ammesso, l'attacco della buccocanfora

avviene come nelle autossidazioni di Traube, la formazione del composto $C_{10}H_{18}O_4$ è espressa dall'equazione:

$$C_{10}H_{16}O_2 + 2H_2O + O_2 = C_{10}H_{18}O_4 + H_2O + O$$

da cui si calcola un consumo d'ossigeno di l. 0,913 a 25° e 760 mm. per 20 gr. di buccocanfora. Invece noi abbiamo costatato che anche usando circa il triplo di ossigeno rimane un poco di buccocanfora inalterata, mentre aumentano i prodotti di ossidazione profonda.

Nella nota preliminare citata, fu già comunicato il modo di separare tutti i prodotti suddetti; diamo ora qui un'altro procedimento tendente a fornire rapidamente i composti per i quali abbiamo determinato le formole di struttura.

Come si è accennato più sopra, il prodotto tri-ossidrilato $C_{10}H_{18}O_4$ rimane indisciolto nell'etere e mescolato al platino; per separarlo, si raccoglie su un filtro il miscuglio e, dopo averlo ben lavato con etere, si fa bollire con circa trenta volte il suo peso d'etere acetico; si filtra e dalla soluzione si ottiene col raffreddamento una prima frazione del composto organico ben cristallizzato in laminette lucenti. Una seconda frazione si ottiene concentrando la soluzione madre, nella quale infine rimangono ossibuccocanfora e l'acido $C_{10}H_{18}O_4$. L'etere acetico è il solvente che si presta meglio a questa purificazione: in cloroformio o in benzolo la sostanza non si discioglie, in alcool metilico è troppo solubile. Il riscaldamento poi in seno ai solventi, compreso l'etere acetico, ne determina la parziale trasformazione nell'acido isomero $C_{10}H_{18}O_4$ o nell'ossibuccocanfora $C_{10}H_{16}O_3$. –

Nella soluzione eterea primitiva si ha piccola quantità di buccocanfora inalterata, ossibuccocanfora (formole IV o V) acido $C_{10}H_{18}O_4$ (formola VI) gli acidi descritti da Semmler e Mackenzie (formole X e XII) e altre sostanze che non abbiamo ancora potuto caratterizzare. Da tutte queste sostanze si separa l'ossibuccocanfora nel modo seguente.

Si distilla l'etere e si passa al vapor d'acqua il residuo: distilla la buccocanfora inalterata, che per la maggior parte rimane insolubile nell'acqua, e insieme distilla, rimanendo pure insolubile, una piccola quantità di un olio giallo e dell'ossibuccocanfora che invece si scioglie. Si sospende la corrente di vapore quando cessa la distillazione della buccocanfora; allora si filtra, si satura il liquido filtrato con solfato ammonico e si estrae con etere l'ossibuccocanfora.

Ciò che non passa al vapor d'acqua contiene ancora alquanta ossibuccocanfora (la quale è assai meno trasportata dal vapore della buccocanfora) insieme con vari acidi: il tutto è in parte disciolto nell'acqua

e in parte sotto forma di una massa densa vischiosa. Sempre allo scopo di ricavare l'ossibuccocanfora conviene trattare separatamente le due parti. La massa vischiosa viene disciolta con bicarbonato di sodio, in presenza di acqua, e dalla soluzione si estrae con etere l'ossibuccocanfora. La soluzione alcalina si acidifica con acido solforico diluito e poi si estrae da essa con etere una sostanza oleosa, che in gran parte cristallizza col tempo, formando l'acido $C_{10}H_{18}O_4$.

La soluzione acida separata dalla massa vischiosa viene trattata come questa, per separare l'ossibuccocanfora, che contiene, dagli acidi. Questi formano un miscuglio oleoso, che anche dopo molto tempo non accenna a cristallizzare. Tuttavia mediante la distillazione frazionata nel vuoto, abbiamo da un campione separato l'acido già descritto da Semmler e Mackenzie con il nome di acido α-isapropil-γ-acetil-*n*-butirrico (formola XII) che abbiamo caratterizzato col il suo semicarbazone fondente a 157°. In un altro campione, per mezzo dell'idrossilammina, abbiamo messo in evidenza allo stato d'ossima l'altro acido di Semmler e Mackenzie (formola X) più volte nominato.

Struttura dell'ossibuccocanfora e delll'acido $C_{10}H_{18}O_4$.

Per avere pura l'ossibuccocanfora si può far decomporre il composto triossidrilato riscaldandolo presso 126°, ovvero si possono cristallizzare da vari solventi le frazioni ottenute come si è detto avanti. I solventi che si prestano meglio sono l'alcool metilico e l'acetone acquosi, dai quali la sostanza si separa in cristalli che possono assumere dimensioni veramente colossali.

L'ossibuccocanfora reagisce con fenilidrazina, con semicarbazide, con isocianato di fenile.

Si eterifica rapidamente con acido bromidrico: basta per ciò far passare nella sua soluzione eterea una corrente dell'idracido. Scacciando il solvente si ha un residuo oleoso che in breve solidifica per la maggior parte. Separando questa dalla parte liquida, per mezzo di una piastra porosa, e facendola cristallizzare dall'etere di petrolio si hanno cristalli piani a forma di rambo del tutto simili a quelli della *monobromobuccocanfora* preparata da Cusmano (l. c.) per diretta alogenazione della buccocanfora. Difatti sono costituiti dalla medesima sostanza; l'analisi ci ha dato Br °/₀ 32,49, mentre per $C_{10}H_{15}O_2Br$ si calcola 32,37; la nuova sostanza ridotta con zinco in soluzione acetica dà buccocanfora: il suo punto di fusione non si altera quando viene mescolato con un campione della buccocanfora sudetta; di più abbiamo ottenuti con la nuova sostanza i derivati già ottenuti dalla prima.

Si è già detto precedentemente come questa trasformazione ci indichi che nell'ossibuccocanfora l'ossidrile si deve trovare nel nucleo; la sua posizione precisa però ci risulta dalla seguente esperienza che ci porta a determinare anche la struttura dell'acido $C_{10}H_{18}O_4$.

Azione degli alcali sull'ossibuccocanfora.

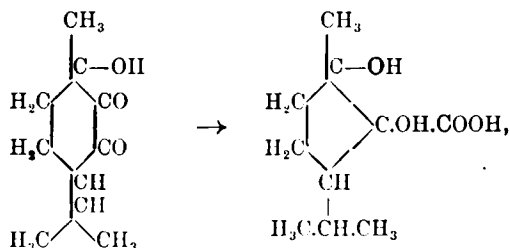
Abbiamo sciolto gr. 7 di ossibuccocanfora in gr. 25 di soluzione a circa 15 20 % di idrato di potassio e abbiamo riscaldato su bagno-maria bollente per circa un'ora; poi si è saturata la soluzione con anidride carbonica ed estratta due volte con etere per allontanare l'ossibuccocanfora eventualmente rimasta inalterata, constatando che solamente una piccola quantità non aveva subita l'azione degli alcali. Allora si è aggiunto acido solforico diluito ed estratto con etere frazionatamente; si sono ricavate delle sostanze allo stato oleoso che però in brevi ore in parte sono cristallizzate. Separato il solido dal liquido mediante una piastra porosa e purificato il primo mediante cristallizzazione da acqua, l'abbiamo caratterizzato come l'acido $C_{10}H_{18}O_4$ della formola VI, già descritto nella prima nota su questo argomento. Per completare qui la descrizione diremo che cristallizza con una molecola d'acqua e allora presenta un punto di fusione incerto perchè va perdendo l'acqua già da 80°. Per averlo anidro non conviene metterlo direttamente alla stufa a 100° perchè in tal modo s'impasta, ma meglio conviene fargli perdere la maggior parte dell'acqua in essiccatore ad acido solforico e scacciarne le ultime porzioni alla stufa presso 100°. Così si ha pulverolento e fonde a 129°. Nella prima nota furono descritti sali d'argento e di bario; accenniamo qui che anche il sale sodico cristallizza bene dall'acqua in lunghi prismi trasparenti, contiene acqua di cristallizzazione che perde a 110° e si decompone a temperatura assai alta con sviluppo di gas. Tenuto conto che l'acido contiene quattro atomi d'ossigeno e che di questi uno proviene dall'ossidrile dell'ossibuccocanfora, abbiamo dedotto che l'acido stesso contiene un solo carbossile, ciò che c'è stato confermato dall'analisi dei suddetti sali.

Il comportamento chimico è il seguente: ossidato in soluzione di acido solforico diluito con ossido di piombo, in parte si demolisce perdendo acido carbonico come gli acidi α-chetonici, in parte si trasforma nell'acido ciclico X come è stato spiegato innanzi. Ossidato con alcali e iodio in soluzione acquosa diluita e a freddo abbandona un metile allo stato d'iodoformio. Per tutto ciò e, tenuto conto delle sue relazioni genetiche con la buccocanfora, abbiamo assegnato la formola. In base a questo abbiamo stabilito la posizione dell'ossidrile nell'ossibuccocanfora.

L'acido $C_{10}H_{18}O_4$ ora descritto, non è il solo prodotto della decomi posizione con alcali dell'ossibuccocanfora, ma insieme con esso si forma un'altro acido con il punto di fusione assai più basso, che allo stato impuro rimane oleoso e perciò si può separare dal primo per mezzo di una piastra porosa. Estraendo con acqua la piastra porosa e lasciando evaporare lentamente la soluzione, raccogliendo a parte, man mano che si formano, i cristalli del primo acido si finisce per avere dei cristalli di forma diversa con il punto di fusione a 52°. Noi ne abbiamo avuto a disposizione una piccola quantità, perciò non ne abbiamo potuto fare uno studio sufficiente; tuttavia se ne è preparato il sale di bario che cristallizza in lunghi aghi setacei dalle soluzioni concentrate. Essiccato a 100° mostra un contenuto del 25,56 % di bario, quindi quanto si calcola per un acido monobasico della formola $C_{10}H_{18}O_4$.

Il nuovo acido è come si vede, un isomero del primo. Anch'esso ossidato con iodio e idrato di potassio dà subito iodoformio; il suo sale di bario per forte riscaldamento si decompone producendo un liquido di odore mentaceo, ciò che non avviene per il sale del primo acido.

Dato che l'ossibuccocanfora agisce come un α-dichetone, si potrebbe pensare che essa per azione degli alcali si trasformi in un ossiacido con lo stesso meccanismo con il quale dal benzile si passa all'acido benzilico e cioè:

```
          CH3                         CH3
          |                           |
          |C—OH                       |C—OH
   H2C/      \CO               H2C/      \
     |        |          →       |         >C.OH.COOH,
   H2C\      /CO               H2C\      /
          |CH                         CH
          |CH                         |
   H3C/      \CH3               H3C.CH.CH3
```

trasformazione che del resto è data molto facilmente dalla buccocanfora stessa e dai suoi omologhi. L'acido pentaciclico corrisponderebbe al secondo acido che si ottiene dall'ossibuccocanfora per azione degli alcali. Su questo punto, come su alcune particolari reazioni che abbiamo notate per le sostanze sopradescritte, torneremo non appena avremo materiale sufficiente.

Parma-Pisa. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Gennaio 1924.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1924 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo le abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero del volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897). Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume. Es.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo.

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov. %: C 71.42 H 4,77 N 20.00;
per $C_{25}H_{20}ON_6$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Analyst . . . . – The Analyst.
Ann. . . . . – Liebig's Annaleu der Chemie.
Ann. Chim. . . . . – Annales de Chimie.
Ann. chim. aual. chim. appl. . . . – Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
Ann. chim. applicata . . . . . . – Annali di Chimica applicata.
Ann. fals. . . . . – Annales des falsifications.
Arch. farm. sper. . . . . – Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm. . . . . – Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei . . . . – Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci. . . – Atti della Societa italiana per il progresso delle scienze.
Ber. . . . . – Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges. . . . . – Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z. . . . . – Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim. . . . . – Bulletin de la Société chimique de France.
Bull. soc. chim. Belg. . . . . . – Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania . . . . . – Buletinul societàtei de chimie din Romania.
Chem. News . . . . – Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr. . . . . – Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg. . . . . – Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie . . . . . . – Chimie & Industrie.
Compt. rend. . . . . – Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
Elektrochem. Z. . . . . – Elektrochemische Zeitschrift.
Gazz. chim. ital. . . . . – Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata . . . . – Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta . . . . . . – Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. – Iron and Steel Institute. Carnegie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc. . . . . . . – Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc. . . . . – Journal of the Chemical Society. (London).
J. chim. phys. . . . . – Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg. . . . . – Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem. . . . . – Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind. . . . . . . – Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z. . . . . – Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh . . . . – Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient. . . . . – Moniteur scientifique.
Pharm. Post . . . . – Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg. . . . . – Pharmacentische Zeitung.
Radium . . . . – Radium.
Rec. trav. chim. . . . . – Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim. . . . . – Revue des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei . . . . . . – Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital. . . . . . – Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem. . . . . – Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem. . . . . – Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem. . . . . – Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem . . . . – Zeitschrift für physiologischenchemie.

ANNO LIV. GIUGNO 1924 Fasc. VI.

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviaizoni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Canneri G. e Fernandes L. — Separazione analitica delle terre rare dall'uranio. Uranilsilicati alcalini. (15-VI-924).

Giordani F. — Cinetica della decomposizione di soluzioni di ipoclorito sodico. (4-VI-924).

Levi G. R. e Quilico A. — Sulla non esistenza del sottossido di argento. (3-VI-924).

Oliveri-Mandalà E. — Azione dell'idrazina sopra il cianotetrazolo. (10-VI-924).

BRUNI G. e LEVI T. G. — Un metodo di preparazione dei ditio-acidi organici.

In una breve Nota pubblicata nel fascicolo di novembre del « Giornale di chimica industriale ed applicata » abbiamo reso noto un metodo di preparazione dei ditioacidi organici che costituisce in pari tempo una reazione generale delle corrispondenti aldeidi e che consiste nel far agire su queste ultime la solnzione acquosa di polisolfuro ammonico.

Questo metodo non è, dal punto di vista teorico, se non una derivazione di quello assai interessante trovato e brevettato da I. Bloch e F. Höhn ([1]) che consiste nel far reagire sulle aldeidi il persolfuro di idrogeno in presenza di agenti condensanti, come il cloruro di zinco e l'acido solforico. Con esso questi autori poterono ottenere alcuni nuovi ditioacidi aromatici come il ditiosalicilico, il ditioanisico e i loro disolfuri.

Alcuni anni dopo, il sig. G. N. White ([2]) preparò l'acido ditiobenzoico sciogliendo aldeide benzoica in 16 volte il suo peso di alcool etilico, aggiungendo un eccesso di soluzione di ammoniaca e di zolfo in polvere e saturando poi con idrogeno solforato, prima a freddo e poi a bagnomaria.

Il metodo da noi adoperato è di gran lunga più semplice ed economico, consistendo semplicemente nell'azione del comune solfuro ammonico giallo dei reattivi sulle aldeidi corrispondenti. La presenza dell'alcool è in qualche caso vantaggiosa come solvente delle aldeidi, ma non è affatto necessaria.

Questa reazione è generale per le aldeidi aromatiche; vedremo dopo che le aldeidi grasse si comportano diversamente.

Con questo metodo abbiamo anzitutto preparato per controllo alcuni ditioacidi già noti, i loro sali e derivati, e principalmente l'acido ditiobenzoico, i suoi sali di zinco e di piombo e il suo disolfuro; tali composti sono così noti che non è il caso di estendersi.

1. Acido ditiosalicilico $HOC_6H_4.CSSH$.

E' stato preparato per la prima volta da Bloch e da Höhn (loc. cit.). Noi lo abbiamo ottenuto dall'aldeide salicilica diluita con poco alcool

([1]) D. R. P. **214**, 888 27, X (1908); 20, IX (1909); Journ. f. Prakt. Chemie (2), **82**, **473** e **514** (1910). ([2]) Proceed. chem. soc. **30**, 37 (1914).

e scaldata all'ebollizione con soluzione acquosa di polisolfuro ammonico. Si filtra per liberare il liquido dallo zolfo in eccesso che si è separato e dalle sostanze resinose formatesi; il filtrato si acidifica con acido cloridrico diluito a freddo. Per estrazione con etere e successiva evaporazione del solvente si ottiene il ditioacido in massa cristallina di color arancio. Noi abbiamo preparato allo stato di purezza i sali di zinco e di piombo, trattando con soluzioni dei rispettivi acetati la soluzione del ditiosalicilato sodico ottenuta salificando l'estratto etereo con soda caustica diluita.

Ditiosalicilato di zinco. In cristalli aranciati, che si purifica dallo xilolo in cui è però assai poco solubile.

All'analisi ha dato:

trov. %: Zn 16,24; calc.: Zn 16,21.

Ditiosalicilato di piombo. In cristalli rosso ranciati dal benzolo:

trov. %: S 23,54; Pb 37,67.

calc. : 23,50 37,99.

Disolfuro $(HO.C_6H_4.CSS)_2$. Lo abbiamo preparato trattando la soluzione del sale sodico con soluzione di iodio in ioduro di potassio. E' in cristalli rosso-bruni fondenti a 125-126° come è indicato da Bloch e Höhn.

2. **Acido ditioanisico** $CH_3OC_6H_4.CSSH$

Preparato per la prima volta da Bloch e Höhn, è stato da noi ottenuto dall'aldeide anisica col procedimento sopra ricordato. Costituisce una massa cristallina rosso-bruna.

Ditioanisato di zinco. Si purifica per soluzione in acetone e successiva precipitazione con acqua (cristalli aranciati).

All'analisi ha dato:

trov. %: Zn 14,85; S 29,79.

calc. : 15,17 29,70.

Ditioanisato di piombo. Cristalli aranciati dal toluolo.

Disolfuro $(CH_3O.C_6H_4.CSS)_2$. Lo abbiamo preparato dal sale sodico con soluzione di ferricianuro di potassio. Cristalli rosa dall'acetone.

Analisi:

trov. %: S 34,98; calc.: S 35,01.

Bloch e Höhn dànno un punto di fusione 161-163°; noi, dopo 4 cristallizzazioni, abbiamo trovato 150°.

Abbiamo poi potuto preparare varii altri ditioacidi non ancora descritti nella letteratura chimica.

1. **Acido ditioprotocatechico** $(OH)_2C_6H_3CSSH$.

Siamo partiti da aldeide protocatechica commerciale. Si prepara come è sopra indicato e si ottiene come olio rosso-viola scuro che non abbiamo ulteriormente purificato. Abbiamo preparato alcuni derivati di questo acido; essi sono però meno stabili di quelli di altri ditioacidi posteriormente descritti, probabilmente a causa della presenza dei due ossidrili liberi.

Ditioprotocatecato di zinco. Rosso-bruno, solubile in acetone.

Ditioprotocatecato di piombo. Cristalli rosso-bruni solubili in acetone, dalla cui soluzione si separa per aggiunta di acqua. Il sale, anche così cristallizzato, si scompone rapidamente passando a nero.

2. **Acido ditiovanillico** $OCH_3.OH.C_6H_3.CSSH$.

Si prepara dalla vanillina in modo analogo ai precedenti e costituisce una massa cristallina rossa.

Ditiovanillato di zinco. Di color giallo-ranciato, si cristallizza dallo xilolo bollente:

Analisi:

trov. %: S 27,64; Zn 14,15.

calc. : 27,65 14,12.

Ditiovanillato di piombo. In cristalli giallo-ranciati solubili in acetone da cui precipita per aggiunta di acqua:

trov. %: Pb 34,30; calc.: S 34,23.

Disolfuro. Lo abbiamo ottenuto dal sale sodico per ossidazione con soluzione di ferricianuro di potassio. Si presenta in cristalli rossi e si purifica dall'acetone:

trov. %: S 32,55; calc.: S 32,20.

3. **Acido ditioeliotropico** $O_2CH_2.C_6H_3.CSSH$.

E' stato ottenuto dal piperonalio (eliotropina) in modo analogo ai precedenti ditioacidi come massa cristallina rossa.

Ditioeliotropato di zinco. In aghi rosso-ranciati dal benzolo:

trov. %: S 28,11; calc.: S 27,89.

Ditioeliotropato di piombo. In cristalli ranciati dal toluolo:

trov. %: S 21,07; calc.: S 21,32.

Disolfuro ($O_2CH_2.C_6H_3.CSS$). E' stato preparato dal sale sodico con soluzione di ferricianuro potassico. Si presenta in cristalli giallo-verdi solubili in acetone. Dopo 4 cristallizzazioni fonde a 146° in liquido rosso scuro.

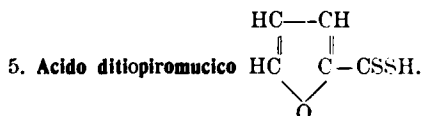
trov. %: S 32,76; calc.: S 32,52.

4. Acido ditiocinnamico $C_6H_5.CH{=}CH.CSSH$.

E' stato preparato dall'aldeide cinnamica in modo uguale ai precedenti attraverso il sale potassico che si ha per trattamento del prodotto di reazione con potassa alcoolica. Costituisce un olio rosso che non siamo riusciti a cristallizzare.

Ditiocinnamato di zinco. Cristalli rossi, solubili in benzolo.

Ditiocinnamato di piombo. Cristalli rossi dal toluolo.

```
                        HC——CH
                        ‖    ‖
5. Acido ditiopiromucico HC   C—CSSH.
                          \  /
                           O
```

Questo acido e i suoi sali di zinco e di piombo erano stati preparati, per quanto non allo stato puro, alcuni mesi or sono nel nostro laboratorio dal dott. E. Romani, che allora ne faceva parte, col metodo di Bloch e Höhn. Il tentativo di preparare il disolfuro era allora fallito.

Noi lo abbiamo ora preparato con ottimo rendimento trattando il furfurolo con soluzione acquosa di polisolfuro ammonico senza nessuna aggiunta di alcool e seguendo il procedimento già indicato. Esso costituisce un olio di un bel colore rosso-violaceo molto simile al ditiobenzoico, di cui è però molto più stabile.

Ditiopiromucato di zinco. In cristalli ranciati dal benzolo.

All'analisi ha dato:

trov. %: Zn 18,46; S 36,48.

calc. : 18,61 36,46.

Ditiopiromucato di piombo. In cristalli rosso-ranciati dal toluolo:

trov. %: Pb 42,18; calc.: Pb 41,99.

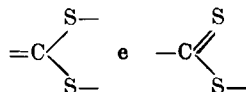
Disolfuro $(C_4H_3O.CSS)_2$. In cristalli rosso-porpora, dall'acetone:

trov. %: S 44,83; calc.: S 44,79.

Fonde in liquido rosso-scuro a 89°,5 90°,5.

I sali e i disolfuri di queste sostanze presentano qualche interesse pratico come acceleranti della vulcanizzazione della gomma. Come è

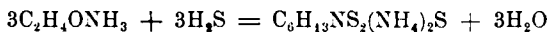
stato dimostrato da Bruni e Romani [3] e da Bedford e suoi collaboratori, le sostanze che contengono gli aggruppamenti

$$=C\langle^{S-}_{S-} \quad e \quad -C\langle^{S}_{S-}$$

sono energici acceleranti e i disolfuri relativi sono anche autoacceleranti, ossia sono capaci di vulcanizzare da soli cedendo una metà del loro zolfo senza intervento di zolfo estraneo. Era quindi facile prevedere che anche i prodotti qui descritti avrebbero avuto la stessa proprietà. Infatti tutti i sali di zinco dei ditioacidi aromatici sono acceleranti anche a bassa temperatura; questa azione è assai energica per i sali degli acidi ditiobenzoico, ditioanisico, ditioeliotropico e ditiopiromucico; un po' meno per i sali del ditiovanillico ed è debole per quelli degli acidi ditiosalicilico e ditioprotocatechico. Questa azione, per quanto debole, persiste però sempre anche a bassa temperatura.

I disolfuri dei ditioacidi aromatici sono tutti acceleranti più forti dei rispettivi sali di zinco. L'ordine approssimativo della loro energia è quello sopra accennato, e fra essi il disolfuro del ditiopiromucico presenta un potere accelerante notevolissimo. Sono pure tutti autoacceleranti, per quanto alcuni si comportino come tali solo se sono aggiunti alla gomma in notevole quantità o se la vulcanizzazione ha luogo per tempi relativamente lunghi.

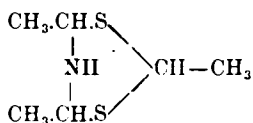
APPENDICE.

Nella prima nota pubblicata nei Rendiconti dei Lincei [4] avevamo già avvertito che le aldeidi grasse si comportano in modo profondamente diverso dalle aromatiche. Infatti le prime anzichè dare i ditioacidi danno le corrispondenti tialdine. Questa reazione non è che una modificazione della reazione già nota per la quale le tialdine si formano per azione dell'idrogeno solforato sulle ammonaldeidi.

$$3C_2H_4ONH_3 + 3H_2S = C_6H_{13}NS_2(NH_4)_2S + 3H_2O$$

[3] Rend. Accad. Lincei, I, 307 (1921). [4] Rend. Accad. Lincei, 32, 1, 5 (1923)

Riscaldando le diverse aldeidi grasse, convenientemente diluite, col polisolfuro d'ammonio in eccesso, si ottengono degli olii, che anche dopo acidificazione del liquido per eliminare l'eccesso del solfuro, estrazione con etere ed evaporazione del solvente, non si lasciano cristallizzare; essi contengono disciolto dello zolfo e pur essendo impuri di prodotti secondari di reazione presentano il comportamento caratteristico delle tialdine che abbiamo invece potuto ottenere facilmente allo stato di purezza dalle aldeidi grasse per trattamento col solfuro ammonico anzichè col solfuro ammonico giallo [5].

Come è noto il procedimento finora usato per la preparazione delle tialdine richiede un certo tempo; la tialdina acetica

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.S \diagdown \\ \quad\;\; | \\ \quad\; NH \quad\;\; \rangle CH-CH_3 \\ \quad\;\; | \\ CH_3.CH.S \diagup \end{array}$$

ad esempio si prepara da ammonaldeide e idrogeno solforato sottoponendo per molte ore la soluzione acquosa di ammonaldeide alla corrente del gas.

Si formano allora i cristalli della tialdina che si cristallizzano dall'etere (p. f. -43°). Noi invece abbiamo operato molto più semplicemente nel seguente modo:

Gr. 10 di aldeide acetica diluiti con altrettanta acqua si trattano con gr. 25 di solfuro ammonico preparato con ammoniaca acquosa ($d = 0{,}91$); la soluzione lattiginosa ottenuta viene fatta bollire per qualche minuto e quando la porzione oleosa giallastra che va separandosi al fondo non aumenta più si separa quest'ultima in imbuto separatore sbattendo varie volte con acqua per eliminare l'ammoniaca e l'idrogeno solforato ancora presenti.

L'olio che si ottiene con ottimo rendimento, solidifica assai presto all'aria in massa cristallina dell'odore e dei cristalli caratteristici della tialdina a punto di fusione 43°. Per controllo abbiamo preparato dalla tialdina così ottenuta il corrispondente solfocianuro [6] $C_6H_{13}NS_2.CSNH$ per trattamento con soluzione quasi satura a freddo di solfocianuro potassico della soluzione cloridrica al 5 % di HCl della tialdina. I cristalli del solfocianuro lavati con acqua ghiacciata e seccati fondono a 130-132°. Essi sono stati analizzati per lo zolfo:

[5] *Wöhler*, Ann. **61**, 2; *Rammelsberg*, J. 518 (1856). [6] *Marckwald*, Ber. **19**, (1826).

Gr. 0,1208 di sostanza diedero gr. 0,3802 di $BaSO_4$.

In cento parti in peso:

trov. %: S 43,23.

per $C_6H_{13}NS_2.CSNH$ calc. : 43,25.

Abbiamo operato con altre aldeidi, la propionaldeide, l'aldeide valerianica, il citrale, il citronellale diluendo queste ultime preferibilmente con alcool.

Esse presentano lo stesso comportamento dell'aldeide acetica ma non abbiamo in questi casi purificato ulteriormente i prodotti di reazione.

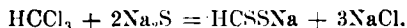
L'aldeide formica si comporta naturalmente in modo assolutamente diverso dalle altre aldeidi grasse. Trattando la soluzione diluita di formaldeide col solfuro ammonico e facendo bollire qualche tempo si formano abbondantemente dei cristalli bianchi che si depositano col raffreddamento.

Questa base, di cui abbiamo in corso lo studio, contiene zolfo e azoto e si lascia cristallizzare solo dai solventi ad elevato punto di ebollizione (xilolo, alcool amilico).

Milano. — Laboratorio di ricerche chimiche e chimico fisiche della Soc. Italiana Pirelli. Gennaio 1924.

LEVI T. G. — Sull'acido ditioformico.

L'acido ditioformico HCSSH non è stato finora isolato allo stato libero nemmeno sotto forma dei suoi sali. La sua esistenza è stata dimostrata da L. Cambi [1], il quale ottenne la soluzione del suo sale sodico facendo agire il cloroformio su una soluzione alcoolica di solfuro sodico:

$$HCCl_3 + 2Na_2S = HCSSNa + 3NaCl.$$

Poichè lo scopo di Cambi era quello di ottenere l'acido formotioidrossammieo, egli si limitò a far agire sulla soluzione del sale sodico la idrossilammina. Dalla soluzione del sale sodico dell'acido formotio-idrossammico così formato potè poi ottenere i corrispondenti sali di metalli pesanti e l'etere benzilico allo stato puro, ciò che dimostra che il primo prodotto della reazione conteneva effettivamente il ditioformiato sodico.

[1] R. Ist. Lomb. di sc. e lett., 43, II (1910).

Dato l'interesse che presentano i ditioacidi e specialmente il primo termine, ho creduto interessante tentare di isolarne alcuni sali e il relativo disolfuro e vi sono riuscito nel modo seguente:

Gr. 200 di idrato potassico si sciolgono in Kg. 1 di alcool etilico assoluto e se ne prepara il solfidrato saturando con H_2S seccato su pentossido di fosforo. Il solfuro si ottiene coll'aggiunta di 200 gr. di idrato potassico in 400 gr. di alcool anidro.

Gr. 500 di questa soluzione (pari a circa 110 gr. di K_2S mentre la quantità teorica sarebbe di 183 gr. di K_2S) si riscaldano debolmente con 100 gr. di cloroformio. A 40° circa ha luogo una reazione vivacissima con tumultuosa ebollizione del cloroformio e colorazione rosso intensa del liquido, mentre precipita abbondantemente del cloruro potassico.

Le condizioni migliori per eseguire la reazione sono quelle suindicate; aumentando la quantità di solfuro potassico non si ottiene un rendimento maggiore in ditioformiato potassico; diminuendola si ottengono rendimenti più scarsi. A reazione ultimata e dopo raffreddamento si filtra dal cloruro potassico e si distilla nel vuoto il liquido limpido per eliminare l'alcool; riprendendo il residuo cristallino giallo con acqua e acidificando con HCl diluito o con altri acidi più deboli la soluzione del sale potassico, si ottiene, dopo estrazione con etere, un estratto etereo giallo di odore ripugnante che contiene verosimilmente in soluzione l'acido ditioformico libero, che non sono riuscito ad isolare per la sua instabilità; la salificazione con soda diluita dell'estratto acido non mi avrebbe neppure condotto ad ottenere i sali del ditioacido, se non avessi usato il procedimento che quì descrivo.

Ho tentato con successo di eliminare il solfuro potassico in eccesso contenuto insieme al ditioformiato nel prodotto di reazione, completando la distillazione nel vuoto e filtrando alla pompa i cristalli gialli che si ottengono come residuo. Dopo lavaggio ripetuto con alcool per eliminare la maggior parte del solfuro potassico, si eliminano le ultime traccie di questo lasciando a sè all'aria il miscuglio ad una lenta ossidazione che trasforma il solfuro in iposolfito. Il ditioformiato alcalino addizionato di acqua può ora essere precipitato direttamente sotto forma di ditioformiato metallico stabile coi sali dei diversi metalli pesanti. Così soluzioni di nitrato d'argento e di acetato di piombo, ciascuna aggiunta frazionatamente e sempre in difetto alla soluzione acquosa del sale potassico, mi hanno dati i ditioformiati rispettivamente di argento e di piombo come precipitati gialli ranciati che, lavati ripetutamente con acqua e seccati nel vuoto fuori contatto della luce, sono stati analizzati coi seguenti risultati:

Ditioformiato d'argento HCSSAg:

trov. %: C 6,17 6,14; H 0,81 0,84; S 34,11 34,19; Ag 59,14 59,35.
per HCSSAg calc.: 6,49 0,55 34,64 58,32

Ditioformiato di piombo $\begin{matrix}HCSS\\HCSS\end{matrix}\!\!>\!Pb$:

trov. %: C 6,15; H 0,65; Pb 58,51 58,44.
per $HCSS_2Pb$ calc.: 6,64; 0,55; 57,34

Non ho potuto purificare ulteriormente i sali data la loro insolubilità nei comuni solventi organici.

I ditioformiati di argento e piombo sono prodotti relativamente stabili ed anneriscono il primo fra 95° e 100°, il secondo fra 130-135° per decomporsi ulteriormente con abbondante sviluppo di solfuro di carbonio.

Ho preparato altri ditioformiati fra cui quello di zinco, bianco giallastro e quello di cobalto, rosso bruno scuro.

Disolfuro dell'acido ditioformico $(HCSS-SSCH)_x$.

Questo disolfuro oltre ad essere il più semplice dei disolturi di ditioacidi organici è anche la sostanza organica contenente idrogeno a contenuto più elevato in zolfo. Esso è stato preparato per cauta ossidazione con soluzione alcoolica di iodio della soluzione alcoolica del sale potassico; il miscuglio di ditioformiato potassico e di solfuro sottoposto al processo di ossidazione all'aria viene ripreso più volte con alcool assoluto, e mentre si trascura la piccola porzione che non vi si scioglie si ossida con iodio la soluzione alcoolica limpida. Ho così ottenuto un precipitato giallo rosa che lavato con acqua, con alcool e da ultimo con solfuro di carbonio ha dato all'analisi:

trov. %: C 15,06; H 1,43; S 82,65.
per HCSS—SSCH calc.: 15,58 1,29 83,13

Il disolfuro dell'acido ditioformico è insolubile in tutti gli ordinari solventi organici; per questo suo carattere (analogamente al polimero della tioformaldeide $(CH_2S)_x$) e per il suo elevato punto di fusione è da ritenersi che si tratti di un polimero. Esso si decompone sopra i 200° in solfuro di carbonio, idrogeno solforato, carbone e solfo liberi.

Mi riservo di continuare le ricerche per ottenere eteri dell'acido ditioformico, allo scopo di avere prodotti di cui sia possibile determinare il peso molecolare.

Milano. — Laboratorio di ricerche chimiche e chimico fisiche della Soc. Italiana Pirelli Gennaio 1924.

BRUNI G. e LEVI T. G. — Reazioni di alcune guanidine sostituite collo zolfo [1].

Alcuni derivati di sostituzione della guanidina hanno acquistato negli ultimi tempi un notevole interesse pratico, dato il loro impiego come acceleranti della vulcanizzazione nell'industria della gomma. Tra essi il più importante è la difenilguanidina simmetrica che viene oggi prodotta e messa in commercio in grandi quantità; molto minore importanza ha la trifenilguanidina simmetrica.

E' quindi interessante il determinare quali siano le reazioni che possono accadere nelle mescolanze di queste sostanze con gomma e zolfo durante la vulcanizzazione al fine di conoscere il meccanismo della accelerazione della medesima.

E' ben noto come uno di noi assieme a E. Romani abbia indicato la causa del potere accelerante di alcune tiouree sostituite (tiocarbanilide, monofeniltiourea) nel fatto che esse reagendo in condizioni opportune con zolfo formano il mercaptobenzotiazolo, il cui sale di zinco in presenza di altro zolfo può dar luogo alla formazione del disolfuro corrispondente, il quale secondo la nostra ipotesi sarebbe il vero vulcanizzante [2].

La formazione di mercaptobenzotiazolo fu scoperta e pubblicata indipendentemente da Bedford e Sebreil [3], i quali concordano perfettamente con noi nella parte sostanziale, per quanto la loro interpretazione del meccanismo intimo della vulcanizzazione sia diversa. Non intendiamo qui discutere su questo punto su cui uno di noi tornerà fra poco.

Si presentava ora naturale la questione se le guanidine sostituite aromatiche, che presentano lo stesso scheletro delle corrispondenti tiouree, diano luogo alla medesima reazione. Rendiamo qui conto per ora di esperienze compiute scaldando queste sostanze con zolfo a diverse temperature e in diverse condizioni.

(1) La presente Nota fu inviata all'Accademia dei Lincei chiusa in un piego suggellato, il 16 settembre 1923; e il piego venne aperto dal Presidente, in seguito a richiesta del Socio G. Bruni, nella seduta del 4 novembre successivo. (2) *G. Bruni* e *E. Romani*, Rend. Acc. Lincei (5), **30**, 1° sem., 337 (1921); Giorn. chim. ind. e applicata (Agosto 1921); *E. Romani*, questa Gazz. **52**, I, 29 (1922). (3) Journ. ind. eng. chem., **14**, 25 (1922).

I. — *Difenilguanidina simm.* + *zolfo.* — Abbiamo operato anzitutto in condizioni analoghe a quelle in cui si forma il mercaptobenzotiazolo a partire dalla tiocarbanilide, e cioè in tubo chiuso a 260-270°.

La difenilguanidina pura veniva introdotta in tubi chiusi mescolata con un peso metà del suo di zolfo e i tubi venivano scaldati in stufa alle temperature indicate per circa 3 ore. Aprendo i tubi si ha forte sviluppo gassoso costituito da ammoniaca e da idrogeno solforato. Il prodotto di reazione ha aspetto pecioso giallognolo e si estrae ripetutamente con soda bollente al 10 %; rimane indietro una resina a cui accenneremo poi.

La soluzione alcalina diluita per aggiunta di acido cloridrico diluito precipita il mercaptobenzotiazolo in fiocchi gialli, i quali si possono purificare lavando ripetutamente con solfuro di carbonio per asportare lo zolfo in eccesso, e quindi sciogliendo in acetone, scolorando con carbone animale e precipitando con acqua. La purificazione si può anche fare per cristallizzazione dell'acido acetico al 50 %.

Il mercaptobenzotiazolo venne identificato per il suo punto di fusione (169-174°) e all'analisi (zolfo trovato 38,02 %, calcolato 38,34). Inoltre per azione del bicromato potassico in soluzione acetica sulla soluzione pure acetica del prodotto si ottiene il corrispondente disolfuro p. f. 180°. Il rendimento è abbastanza soddisfacente. Resta così dimostrato che la difenilguanidina dà con zolfo ad alta temperatura in tubo chiuso lo stesso prodotto che la tiocarbanilide. Il meccanismo della reazione è in questo caso evidentemente meno semplice.

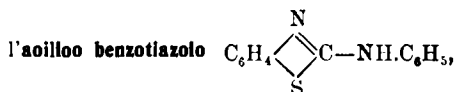
Abbiamo ora voluto operare a temperature più basse, ossia in condizioni che si accostino di più a quelle delle vulcanizzazioni pratiche.

Abbiamo operato su una mescolanza di gr. 50 di difenilguanidina pura con gr. 25 di zolfo cristallizzato sciolto in gr. 100 di anilina, facendo bollire a ricadere per 20 ore si ha un abbondante e regolare sviluppo di ammoniaca, assieme a piccole quantità di idrogeno solforato. Il prodotto della reazione si presenta come una poltiglia verdognola, che si può liberare dall'anilina spremendo alla pompa e lavando con acido acetico diluito, oppure distillando l'anilina in corrente di vapor d'acqua.

Il prodotto così ottenuto è pastoso e dimostra subito di essere diverso da quello ottenuto in tubo chiuso, non essendo solubile in alcali, ma bensì in acidi. Lo abbiamo purificato per estrazione ripetuta all'ebollizione con acido acetico al 50 %. Per raffreddamento della soluzione cristallizza in lunghi aghi un prodotto bianco, che viene lavato con acqua e poi ripetutamente con solfuro di carbonio per eliminare

le traccie di zolfo eventualmente presenti. Il prodotto che si ottiene con ottimo rendimento fonde a 150-153°. Si può purificare ulteriormente scaldandone la soluzione acetonica con nero animale e precipitando con acqua; e fonde allora a 157°.

Esso ha dimostrato di essere

l'**aoilloo benzotiazolo** $C_6H_4\langle {}^{N}_{S} \rangle C{-}NH.C_6H_5$,

preparato per la prima volta da A W. Hofmann ([4]), che lo ottenne per azione del clorofenilsenfolo più anilina e che ha pure il p. f. 157°. Jacobson e Frankenbaker ([5]) lo ottennero da fenilsenfolo e azobenzolo in tubi chiusi e dànno il p. f. 159°. Hugershoff ([6]) lo preparò da tiocarbanilide in cloroformio con bromo e per idrolisi con carbonato sodico del prodotto di addizione del bromo colla tiocarbanilide. Rassow e Dohle ([7]) lo ottennero in traccie assieme al benzotiazolo, al mercaptobenzotiazolo e ad altre sostanze per azione dello zolfo sulla dimetilanilina.

Il metodo di preparazione dato da noi è di gran lunga superiore ai precedenti per il rendimento e per la facile purificazione del prodotto.

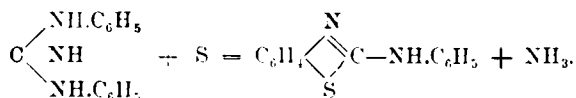
Analisi:

trov. %: S 14,04; calc.: 14,18.

Abbiamo preparato il picrato di questa base dalla sua soluzione alcoolica con soluzione acquosa satura a freddo di acido picrico. Esso fonde a 222° in accordo coi precedenti autori.

Abbiamo pure preparato l'acetilderivato scaldando la sostanza con anidride acetica. Per raffreddamento si ottiene l'acetilderivato fusibile a 162-163°.

La reazione per cui esso prende origine è evidentemente la seguente:

$$C\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + S = C_6H_4\langle {}^{N}_{S} \rangle C{-}NH.C_6H_5 + NH_3.$$

([4]) Ber. 12, 1130 (1879). ([5]) Ber. 24. 1410 (1891). ([6]) Ber. 36, 3127 (1903). ([7]) Journ. prakt. chem. 2, 93, 183 (1916).

L'anilina mostra quindi di compiere solo funzione di solvente.

La reazione è quindi diversa di quella che avviene a più alta temperatura, per quanto anche in questo caso si origini l'anello tiazolico, che si dimostra di così facile formazione con sostanze aromatiche svariate in presenza di zolfo.

Non vogliamo escludere che anche in queste condizioni si formino piccole quantità di mercaptobenzotiazolo, ma certo esso non si produce, se mai, che in proporzioni minime.

Inversamente però è certo che l'anilino-benzotiazolo si forma in piccola quantità accanto al mercaptobenzotiazolo anche a 270° in tubi chiusi. Esso si trova appunto nella resina non estraibile con alcali a cui abbiamo accennato prima.

II. — *Altre guanidine sostituite.* — Abbiamo operato colla monofenilguanidina (p. f. 60°) e colla trifenilguanidina (p. f. 143°) simm. trattandole con zolfo in tubi chiusi a 270° in modo perfettamente analogo a quello tenuto colla difenilguanidina.

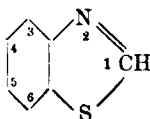
Il prodotto ottenuto è stato in entrambi i casi il mercaptobenzotiazolo, che è stato identificato come già è detto sopra. Il rendimento è buono colla monofenilguanidina e cattivo colla trifenilguanidina ([8]).

Resta così dimostrato che questi composti azotati aromatici, trattati con zolfo in diverse condizioni, dànno origine a composti zolfoazotati contenenti l'anello tiazolico. Prodotti greggi di reazioni di questo tipo già vennero proposti come acceleranti della vulcanizzazione da C. W. Bedford ([9]), che però non dà alcuna spiegazione teorica circa la natura delle reazioni stesse e delle sostanze che si originano.

Milano. — Laboratorio di ricerche chimiche e chimico fisiche della Soc. Italiana Pirelli. Gennaio 1924.

([8]) Dopo il deposito della presente Nota all'Acc. dei Lincei in plico suggellato come sopra accennato, è apparso nel numero di ottobre del Journ. of Amer. chem. soc., un lavoro dei sigg. Sebrell e Brod in cui si rende nota la formazione dell'anilino-benzotiazolo come prodotto secondario dell'azione dello zolfo sulla tiocarbanilide in tubo chiuso. Su questo punto torneremo altrove. Frattanto abbiamo creduto necessario pubblicare la presente. ([9]) Brev. Amer. U. S. Patent, I. 371, 662; I, 371, 663; I, 371, 664 (15 marzo 1921); I, 418, 772 (6 giugno 1922).

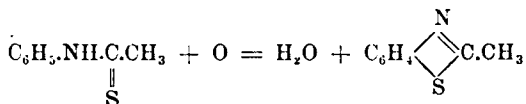
BRUNI G. e LEVI T. G. — Alcune reazioni di sintesi del benzotiazolo e di suoi derivati.

N 2
3 4 5 6 1 CH
S

E' ben noto che il nucleo del benzotiazolo ([1]) si forma con grande facilità in molte reazioni e che alcuni derivati di questo gruppo di sostanze hanno una notevole importanza tecnica, ciò che ha fatto si che esso sia stato studiato in modo relativamente assai approfondito.

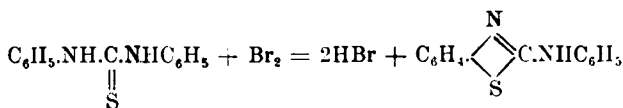
Le reazioni per cui questo nucleo si forma possono sostanzialmente essere distinte in due categorie fondamentali:

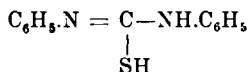
I. — Processi in cui una sostanza aromatica solfoazotata viene sottoposta ad azioni capaci di provocare una chiusura del nucleo solforato per es. ad ossidazioni.

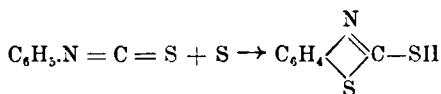
Un caso semplice è quello della ossidazione della tioacetanilide con ferricianuro potassico in soluzione alcalina per cui si forma il 1-metilbenzotiazolo ([2]):

$$C_6H_5.NH.\underset{\underset{S}{\|}}{C}.CH_3 + O = H_2O + C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_3$$

Particolarmente interessante per i casi studiati in seguito è la formazione dell'1.anilinobenzotiazolo per ossidazione della tiocarbanilide con bromo ([3]):

([1]) La numerazione adottata è quella usata nel Richter-Lexikon der organ verbindungen e accettata nei Chemical Abstracts della Soc. Chimica Americana. V. Decennial Index **I**, **10**, 2345. ([2]) *Jacobson*, Ber. **19**, 1067 (1886). Secondo altre nomenclature (*Meyer-Jacobson*, 11, **3**, 549) questo sarebbe indicato come un 2° derivato dandosi il numero 1 allo zolfo, (ciò che sembra meno razionale, poichè in tal posto non si hanno sostituzioni) oppure è indicato con μ. ([3]) *Hugershoff*, Ber., **36**, 3127 (1903).

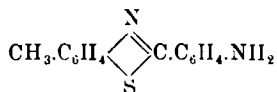
$$C_6H_5.NH.C(=S).NHC_6H_5 + Br_2 = 2HBr + C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.NHC_6H_5$$

Si può ammettere che in questa reazione la tiocarbanilide agisca secondo la forma tautomera:

$$C_6H_5.N = C(-SH)-NH.C_6H_5$$

Infine deve essere ricordata la formazione del mercaptobenzotiazolo dal fenilsenfolo con zolfo [4]:

$$C_6H_5.N = C = S + S \rightarrow C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C-SH$$

II. — Processi in cui si fa agire zolfo allo stato libero su sostanze aromatiche azotate non contenenti zolfo.

Così dalla dimetilanilina per una reazione complicata e non perfettamente chiarita si ottiene la sostanza fondamentale del gruppo, il benzotiazolo accanto ad altri suoi derivati [5].

La serie più importante praticamente di queste reazioni è quella per cui dall'azione dello zolfo sulla p.toluidina si ottiene la così detta deidrotioluidina:

$$CH_3.C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_4.NH_2$$

e successivamente dei composti più complicati con due o con tre nucle tiazolici che servono come prodotti intermedii per la fabbricazione delle sostanze coloranti del gruppo delle così dette primuline. La letteratura di queste sostanze si è assai sviluppata in ragione delle loro applicazioni e noi non ci estenderemo su questo punto.

La scoperta che i derivati del benzotiazolo hanno una funzione importante nell'accelerare la vulcanizzazione della gomma elastica ha

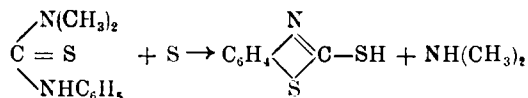
(4) *Jacobson* e *Frankenbaher*, Ber, **24**, 1403 (1891). (5) *Mohlan* e *Krohn*, Ber, **21**, 59 (1888); *Mohlan* e *Klopfer*, Ber. **31**, 3164 (1898); *Rassow* e *Dohle*, Journ. prakt. Chem., **93**. 183-253 (1916).

condotto ad un nuovo sviluppo della chimica di questa famiglia di corpi. Tale scoperta fu fatta contemporaneamente da Bruni e Romani in Italia ([6]) e da Bedford e Sebrell in America ([7]).

I. Mercaptobeozotiazoli.

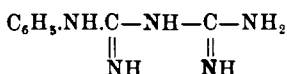
I succitati Autori mostrarono che il 1.mercaptobenzotiazolo si forma scaldando la tiocarbanilide con zolfo in tubo chiuso o in autoclave a 250 sopra. Bruni e Romani osservarono la formazione di questa sostanza nelle stesse condizioni anche dalla monoieniltiourea e dalla metilenanilina. Romani ([8]) utilizzò questa reazione per ottenere i tre metilmercaptobenzotiazoli metilati nel nucleo aromatico partendo dalle tre ditoliltiouree o. m. e. p. Sebrell e Boord ([9]) ottennero le stesse tre sostanze collo stesso metodo nonchè con altri metodi che chimicamente sono sostanzialmente identici per es. dagli arilditiocarbammati o dalle arilammine e solfuro di carbonio con zolfo S. e B. prepararono anche cogli stessi metodi alcuni altri derivati (dimetil- e metossi mercaptobenzotiazoli ([10]) nonchè i corrispondenti disolfuri.

In modo perfettamente analogo noi abbiamo ottenuto il mercaptobenzotiazolo scaldando in tubo chiuso a 260° con zolfo in eccesso la fenildimetiltiourea. Evidentemente in questo caso la reazione procede come segue:

$$C(=S)(N(CH_3)_2)(NHC_6H_5) + S \rightarrow C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C{-}SH + NH(CH_3)_2$$

Abbiamo infatti constatata aprendo il tubo la eliminazione di dimetilamina.

([6]) *Bruni* e *Romani*, Reud. Acc. Lincei, **30**, 1° sem., 337 (1921) (presentato in plico chiuso il 29 aprile 1921); Giornale di Chimica Ind. ed Applicata, **3**, **351**, agosto 1921. ([7]) Journ. Ind. Eng. Chem., **13**, **1034** (1921); **14**, **25** (**1922**). ([8]) Questa Gazzetta **52**, **29** (**1922**). ([9]) Journ. Amer. Chem. Soc., **45**, 2390 (**1923**). ([10]) È da notarsi che mentre la costituzione del 3.metil- e del 5.metil- mercaptobenzotiazolo è sicura poichè dalla orto- e dalla para- ditoliltionrea non si possono ottenere altri derivati, invece dalla meta- ditoliltiourea si possono avere il **4** o il **6** metil- derivato, come è messo in rilievo da Romani: Sebrell e Boord danno a questo ultimo composto la posizione 4, senza però darne una dimostrazione.

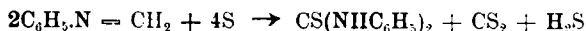
In una nota presentata in plico chiuso alla R. Acc. dei Lincei il 16 settembre 1923 e cioè anteriormente alla pubblicazione di Sebrell e Boord, e aperta e pubblicata il 18 novembre successivo in seguito alla pubblicazione medesima ([11]), noi abbiamo reso noto che il mercaptobenzotiazolo si ottiene non solo dalle tiouree sostituite ma anche dalle guanidine sostituite aromatiche. Abbiamo così preparato il mercaptobenzotiazolo dalla difenilguanidina simmetrica, dalla monofenilguanidina e dalla trifenilguanidina simmetrica con zolfo in tubo chiuso a 260°. Possiamo ora aggiungere che questo composto si ottiene con buon rendimento anche scaldando con zolfo nelle stesse condizioni la monofenilbiguanide o fenilguanilguanidina:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH.\underset{\displaystyle \overset{\|}{NH}}{C}-NH-\underset{\displaystyle \overset{\|}{NH}}{C}-NH_2 \end{array}$$

Mentre la formazione dei mercaptobenzotiazoli dalle tiouree sostituite è perfettamente comprensibile quella della guanidine più zolfo è più complicata e la natura degli altri prodotti che si formano non è ben chiarita. Aprendo i tubi chiusi si ha abbondante sviluppo di ammoniaca e minori quantità di idrogeno solforato.

Un altro composto non solforato ma strettamente connesso coi precedenti che scaldato con zolfo in tubo chiuso dà mercaptobenzotiazolo è la fenilcianamide $C_6H_5.NH.CN$. Questo prodotto fu ottenuto con buon rendimento desolforando la monofeniltiourea con idrato di piombo umido. Chiusa in tubo con metà del suo peso di zolfo e scaldato a 260° fornì un prodotto di reazione greggio che estratto con soda, diede un liquido da cui per diluizione ed acidificazione si ottiene con discreto rendimento il mercaptobenzotiazolo.

La già osservata formazione di mercaptobenzotiazolo da metilenanilina e zolfo nelle stesse condizioni è meno semplice di quello che era stato supposto dapprima da Bruni e Romani, poichè probabilmente esso si forma solo in un secondo tempo.

Infatti ripetendo parecchie volte il riscaldamento con zolfo in tubo chiuso a temperature diverse fra 180° e 300° per tre a cinque ore noi abbiamo sempre trovato che il prodotto principale di reazione è la tiocarbanilide:

$$2C_6H_5.N=CH_2 + 4S \rightarrow CS(NHC_6H_5)_2 + CS_2 + H_2S$$

([11]) Rend. Acc. Lincei, (5) 32, 2° sem., 39 (1923). V. verbale della seduta 18 novembre 1923.

Evidentemente quindi il mercaptobenzotiazolo si formerà solo in un secondo tempo attraverso alla tiocarbanilide, o all'anilinobenzotiazolo come si vedrà poi.

II. Anilinobenzotiazoli.

Fu già accennata prima la formazione dell'1.anilinobenzotiazolo per ossidazione della tiocarbanilide con bromo.

Perfettamente analoga può ritenersi la sua formazione dalla tiocarbanilide con zolfo descritta da Boord e Sebrell (l. c.). Questi Autori isolarono infatti questo corpo dal prodotto greggio della reazione suindicata e cioè sotto pressione ad alta temperatura in cui accanto al mercaptobenzotiazolo si forma un residuo insolubile in alcali costituito appunto da anilinobenzotiazolo.

Nel nostro lavoro precedente noi notavamo che dal prodotto di reazione greggio della difenilguanidina con zolfo in tubo chiuso estratto con soda « rimane indietro una resina » (pag. 314) e concludevamo che « è certo che l'anilinobenzotiazolo si forma in piccola quantità accanto al mercaptobenzotiazolo anche a 270° in tubi chiusi; esso si trova infatti nella resina non estraibile con alcali » (pag. 316).

Abbiamo però esposto come il rendimento in anilinobenzotiazolo sia di gran lunga migliore a questo composto e sia anzi il prodotto principale della reazione se si opera a temperatura più bassa in vaso aperto usandosi l'anilina come solvente.

Aggiungiamo qui che lo stesso prodotto si ottiene scaldando a ricadere a circa 180° per almeno 12 ore la monofenilbiguanide con un peso metà del suo di zolfo e un peso doppio di anilina. Il rendimento è ottimo e l'anilinobenzotiazolo può essere purificato colla massima facilità liberando il prodotto greggio della reazione dall'anilina per distillazione in corrente di vapore d'acqua e sottoponendolo quindi ad una distillazione semplice a pressione ordinaria. L'anilinobenzotiazolo distilla sopra i 270° e si raccoglie come prodotto cristallino puro che si riconosce al suo punto di fusione 157-158° e dal suo picrato p. f. 222° ([12]).

Allo stesso modo si può preparare come prodotto principale l'anilinobenzotiazolo dalle tiouree aromatiche. Così scaldando tiocarbanilide (2 parti) con zolfo (1 parte) e anilina (4 parti) a ricadere a circa 180° per almeno 12 ore si ottiene una massa peciosa da cui si può isolare nel modo indicato di sopra l'anilinobenzotiazolo con rendimento ottimo.

([12]) *Hofmann*, Ber. 13 12 .

Questo è anzi di gran lunga il modo migliore di preparare questo derivato. Il prodotto fu riconosciuto oltre che dal punto di fusione suo e da quello del picrato anche all'analisi:

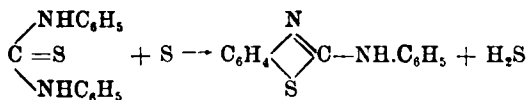
Gr. 0,2622 di sostanza diedero gr. 0.2683 di $BaSO_4$.

In 100 parti S — trovato 14,06 %, teorico 14,18 %.

Inoltre ne fu preparato e isolato il derivato acetilico p. f. 162-163° [13].

In queste condizioni non abbiamo potuto isolare il mercaptobenzotiazolo per quanto non possiamo escludere che esso si forma come prodotto secondario.

La reazione può formularsi secondo lo schema seguente che è quello dato anche da Sebrell e Boord:

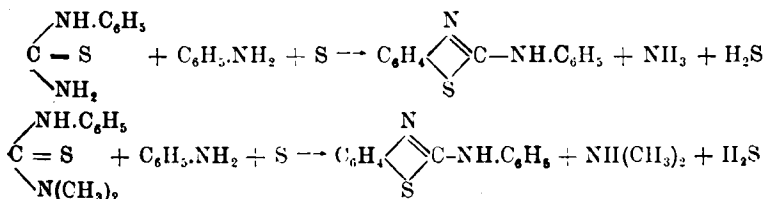
$$C(=S)(NHC_6H_5)_2 + S \rightarrow C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C{-}NH.C_6H_5 + H_2S$$

Questo schemo è certamente quello che si verifica ad alta temperatura sotto pressione quando si opera senza intervento di anilina, e si potrebbe quindi supporre che anche nelle nostre condizioni l'anilina, non funziona che come solvente avente un punto di ebullizione adatto.

Noi abbiamo quindi cercato di sostituirla con altri solventi di carattere non amminico aventi punti di ebollizione poco diversi come naftalina, cumolo e cimolo, ma non siamo mai riusciti ad ottenere un prodotto cristallino per quanto anche in questi casi si sia avuto uno sviluppo regolare di idrogeno solforato.

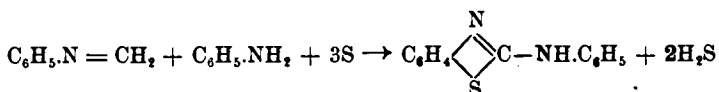
Che l'anilina possa entrare direttamente nella reazione è dimostrato dal fatto che noi abbiamo ottenuto anilinobenzotiazolo con buon rendimento anche trattando nelle medesime condizioni la monofeniltionrea e la fenildimetiltiourea.

Le reazioni non possono evidentemente in questi casi essere interpretate che come segue:

$$C(=S)(NH.C_6H_5)(NH_2) + C_6H_5.NH_2 + S \rightarrow C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C{-}NH.C_6H_5 + NH_3 + H_2S$$

$$C(=S)(NH.C_6H_5)(N(CH_3)_2) + C_6H_5.NH_2 + S \rightarrow C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C{-}NH.C_6H_5 + NH(CH_3)_2 + H_2S$$

[13] *Jacobson* e *Frankenbaker*, Ber., **24**, 1410.

Inoltre l'anilinobenzotiazolo si può preparare anche scaldando con zolfo e anilina nelle condizioni dette di sopra la metilenanilina; il modo più semplice di interpretare la reazione è il seguente:

$$C_6H_5.N = CH_2 + C_6H_5.NH_2 + 3S \rightarrow C_6H_4\langle^{N}_{S}\rangle C-NH.C_6H_5 + 2H_2S$$

In quest'ultimo caso l'anilinobenzotiazolo non è l'unico prodotto della reazione come si dirà subito dopo.

Uno di noi (Levi) ha in corso ricerche comparative sui prodotti di reazione fra diverse ariltiouree e zolfo con anilina e colle toluidine per chiarire la funzione di queste ultime.

Dobbiamo infine mettere in rilievo il fatto interessante dal punto di vista delle applicazioni che l'anilinobenzotiazolo scaldato ad alta temperatura in tubo chiuso con zolfo dà origine al mercaptobenzotiazolo.

Abbiamo infatti potuto ottenere piccole quantità di questo prodotto scaldando in tubo chiuso a 300° l'anilinobenzotiazolo con un peso metà di zolfo.

Molto migliori risultati si ottengono in presenza di anilina nelle proporzioni solite (anilinobenzotiazolo 2 p., zolfo 1 p., anilina 4 p.) e scaldando in tubo chiuso a 270°. Aprendo il tubo si ha forte sviluppo di idrogeno solforato. Il mercaptobenzotiazolo viene isolato e riconosciuto nel solito modo. Il rendimento è abbastanza buono.

III. **Benzotiazolo.**

Questa che è la sostanza madre del gruppo si forma in questo tipo di reazione con assai minore frequenza dei suoi derivati.

Möhlau e Krohn lo hanno ottenuto accanto a varii suoi derivati scaldando dimetilanilina con zolfo.

Noi abbiamo trovato che esso si forma in piccola quantità nella ora descritta reazione della metilenanilina con zolfo in presenza di anilina distillando il prodotto greggio di reazione liberato dall'anilina. Nelle frazioni bollenti fra 200° e 250° è contenuto in prevalenza il benzotiazolo, esse costituiscono la parte minore del prodotto. Nelle frazioni bollenti sopra 250° che formano la parte più abbondante si trova, come abbiamo già detto, l'anilinobenzotiazolo.

Il benzotiazolo è stato depurato secondo le indicazioni date da Möhlau e Krohn. Esso bolliva fra 228° e 231°, gli Autori precedenti danno come p. eb. 23° [14].

Per identificarlo meglio noi abbiamo preparato il cloroplatinato e il ferrocianuro [15] (Möhlau e Krohn) che abbiamo analizzato:

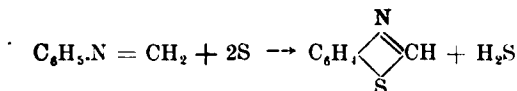
Cloroplatinato Pt — trovato %: 28,25.

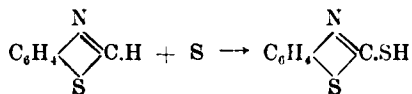
Calcolato per $(C_7H_5NS)_2.H_2PtCl_6$: 28,70.

Ferrocianuro Fe — trovato %: 11,74.

Calcolato per $(C_7H_5NS)_2.H_4Fe(CH)_6$: 11,49.

La reazione ha luogo certamente secondo il semplice schema:

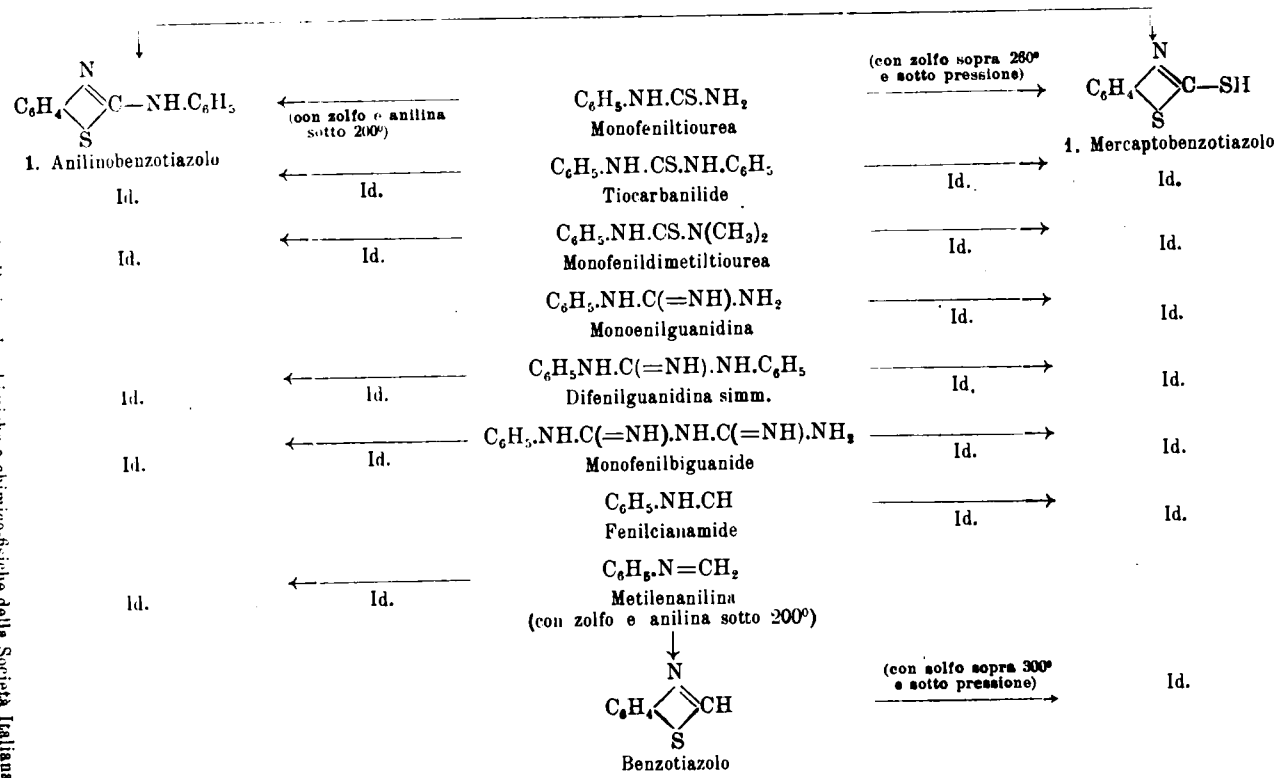
$$C_6H_5.N = CH_2 + 2S \rightarrow C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle CH + H_2S$$

Il benzotiazolo eon zolfo in tubo chiuso dà esso stesso origine al mercaptobenzotiazolo· Scaldando a 340° un peso di benzotiazolo e p. eb. 225°-231° con un peso metà di zolfo cristallizzato si ottiene il mercaptobenzotiazolo con ottimo rendimento. La reazione è evidentemente la seguente:

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.H + S \rightarrow C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.SH$$

Della portata delle reazioni qui esposte per spiegare il meccanismo dell'accelerazione della vulcanizzazione ci occuperemo ampiamente in altra sede.

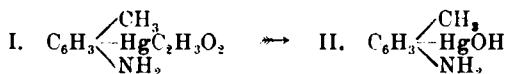
Le reazioni di sintesi qui descrittte sono riassunte nel seguente quadro:

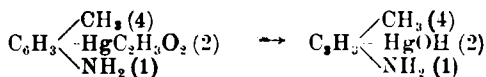
[14] *Möhlau* e *Krohn*, Ber, 21, 60. [15] Ibidem.

Prodotto	Condizioni	Composto di partenza	Condizioni	Prodotto
$C_6H_4\langle^{N}_{S}\rangle C—NH.C_6H_5$ 1. Anilinobenzotiazolo	← (con zolfo e anilina sotto 200°)	$C_6H_5.NH.CS.NH_2$ Monofeniltiourea	(con zolfo sopra 260° e sotto pressione) →	$C_6H_4\langle^{N}_{S}\rangle C—SH$ 1. Mercaptobenzotiazolo
Id.	← Id.	$C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_5$ Tiocarbanilide	→ Id.	Id.
Id.	← Id.	$C_6H_5.NH.CS.N(CH_3)_2$ Monofenildimetiltiourea	→ Id.	Id.
		$C_6H_5.NH.C(=NH).NH_2$ Monoenilguanidina	→ Id.	Id.
Id.	← Id.	$C_6H_5NH.C(=NH).NH.C_6H_5$ Difenilguanidina simm.	→ Id.	Id.
Id.	← Id.	$C_6H_5.NH.C(=NH).NH.C(=NH).NH_2$ Monofenilbiguanide	→ Id.	Id.
		$C_6H_5.NH.CH$ Fenilcianamide	→ Id.	Id.
Id.	← Id.	$C_6H_5.N=CH_2$ Metilenanilina (con zolfo e anilina sotto 200°) ↓		
		$C_6H_4\langle^{N}_{S}\rangle CH$ Benzotiazolo	(con zolfo sopra 300° e sotto pressione) →	Id.

Milano. — Laboratorio di ricerche chimiche e chimico-fisiche della Società Italiana Pirelli. Gennaio 1924.

VECCHIOTTI L. — Azione dell'acetato mercurico sulla m-toluidina e sulla p-cloroanilina.

In una Nota precedente [1] riprendendo in esame uno studio già iniziato dal prof. Pesci [2] dimostrai come facendo agire l'acetato mercurico sulla p-toluidina oppure l'ossido giallo di mercurio sull'acetato di p-toluidina, si ottenga, analogamente a quanto si ha dall'anilina, il composto della formula I che per azione degli alcali si trasforma nella base corrispondente II:

$$\text{I. } C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ HgC_2H_3O_2 \\ NH_2 \end{cases} \longrightarrow \text{II. } C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ HgOH \\ NH_2 \end{cases}$$

Come dimostrai in una nota successiva [3] la sua formula di costituzione risultò essere:

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3\,(4) \\ HgC_2H_3O_2\,(2) \\ NH_2\,(1) \end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases} CH_3\,(4) \\ HgOH\,(2) \\ NH_2\,(1) \end{cases}$$

Non mi fu però possibile ottenere il composto bimercuriato ed anzi fino ad ora ho potuto constatare che qualunque siano le proporzioni di p-toluidina e di acetato mercurico fatte reagire, si forma sempre il composto monomercuriato. Su questo argomento ho in corso altre ricerche.

Walter Schoeller e Walter Schrauth [4] studiarono l'azione dell'acetato mercurico sull'ortotoluidina e sulla metatoluidina, operando in soluzione metilalcoolica, ed ottennero dall'o-toluidina un composto monomercuriato in posizione para rispetto al gruppo amidico ed uno bimercuriato del quale non determinarono la posizione degli atomi di idrogeno sostituiti; dalla m-toluidina un composto dimercuriato NH_2, CH_3, Hg.Hg (1, 3, 4, 6) ed uno trimercuriato, ma non poterono preparare il composto monomercuriato.

(1) Questa Gazzetta, **48**, II 78. (2) Questa Gazzetta, **28**, II **101**. (3) Questa Gazzetta, **51**, II 208. (4) Ber., **45** 2812.

Del composto dimercuriato non dettero il punto di fusione, accennarono alla possibilità della formazione dei corrispondenti derivati alogenati, ma non li descrissero, di modo che per colmare queste lacune ho creduto opportuno riprendere in esame lo studio di Schoeller e Schrauth, cercando sopratutto di arrivare ad ottenere un composto monomercuriato.

A tale scopo anzichè agire in soluzione metilalcoolica, come hanno fatto i suddetti autori, ho aggiunto direttamente una grammimolecola di m-toluidina ad una soluzione acquosa contenente la grammimolecola di acetato mercurico. Ho così ottenuto una massa resinosa che non mi è stato possibile studiare perchè si decompone assai facilmente per semplice soluzione, specialmente scaldando anche poco. Questa resina è stata separata dal liquido per filtrazione.

Dal liquido filtrato, lasciato in riposo per 48 ore, ho ottenuto un precipitato bianco, che purificato parecchie volte per soluzione in ammoniaca e successiva precipitazione mediante neutralizzazione con acido acetico, fondeva a 191°.

All'analisi è risultato che questo corpo è bimercuriato.

Per determinare il posto occupato dai gruppi acetomercurici ho preparato l'acetilderivato che ho poi scomposto con bromo arrivando così ad una bibromoacetil-m toluidina fondente a 168°, che è uguale a quella ottenuta da Neville e Winther (5) che ha precisamente i due atomi di bromo in posizione 4 e 6 rispetto al gruppo (NHC_2H_3O).

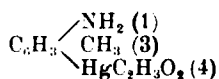
Di questo acetato dimercurio m-toluidina (1, 3, 4, 6) ho preparato l'idrato, il cloruro ed il bromuro. Allo scopo di ottenere una monomercurio m-toluidina, ho provato a fare reagire, direttamente due molecole di metatoluidina con una di acetato mercurico sciolta in acqua. Anche in questo caso si è formata quasi subito una resina facilmente scomponibile, come la precedente, che non mi è stato possibile studiare, ed il liquido separato per filtrazione tenuto in riposo per 48 ore ha lasciato depositare una sostanza bianca che, purificata come l'altra descritta più sopra, fonde a 176°. Questo composto risultò all'analisi come monomercuriato. Questa operazione fu eseguita in piccole proporzioni e su cinque esperienze fatte, solamente due volte ottenni il composto fondente a 176°, vale a dire il prodotto monomercuriato. Le altre tre volte ed anche operando con grandi quantità delle sostanze reagenti non ho potuto più rintracciare il composto di cui sopra, ma mi sono trovato in presenza di un corpo anch'esso bimercuriato, che dopo purificazione fondeva a

(5) Ber., 13 975.

170° ed era quindi differente da quello ottenuto da Schoeller e Schrauth. A questo nuovo composto ho dato il nome di acetato dimercuro-m toluidina II.

Della sostanza monomercuriata preparai l'acetilderivato che per azione del bromo mi dette un precipitato biancastro che cristallizzò dall'alcool in aghi fondenti a 113-114°. Questo composto corrisponde precisamente alla monobromoacetil-m-toluidina ottenuta anch'essa da Neville-Winther [6] che ha l'atomo di bromo in posizione 4 rispetto al gruppo (NHC_2H_3O).

All'acetato monomercurio-toluidina così preparato spetta adunque la formula di costituzione:

$$C_6H_3\begin{cases} NH_2\ (1) \\ CH_3\ (3) \\ HgC_2H_3O_2\ (4) \end{cases}$$

Su questo argomento ho in corso altri studi indirizzati sopra tutto a stabilire quali siano le condizioni più opportune per ottenere il prodotto monomercuriato.

Ho quindi preso in esame il composto bimercuriato fondente a 170° e dopo averlo purificato nel modo più volte già ricordato, l'ho trasformato nel corrispondente acetilderivato, che decomposto col bromo ha fornito una bibromoacetil-m-toluidina fondente a 144-145° e per conseguenza simile a quella preparata dagli stessi Neville e Winther [7] che ha egual punto di fusione e i due atomi di bromo in posizione 2 e 5 rispetto al gruppo (NHC_2H_3O).

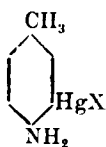
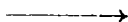
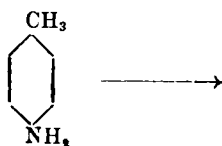
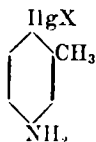
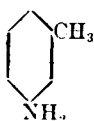
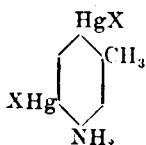
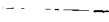
In tal modo ho stabilito che il composto così ottenuto è un isomero di quello già descritto da Schoeller e Schrauth e ripreso in esame da me avente i due gruppi acetomercurici in posizione 2-5 rispetto al gruppo amidico.

Di questa sostanza ho preparato poi l'idrato, il cloruro ed il bromuro. Nella seguente tabella ho riuniti i derivati mono e bi-mercuriati delle tre toluidine fino ad ora ottenuti.

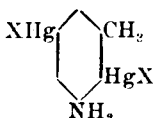
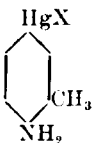
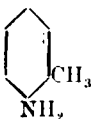
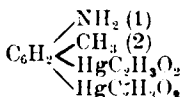
(6) *Beilstein*, 2, 478. (7) Ber., 13 975.

CH_3-C_6H_4-NH_2 (para) ⟶ CH_3, HgX, NH_2 — L. Pesci, L. Vecchiotti

HgX, CH_3, NH_2 — L. Vecchiotti, in soluzioue acquosa

CH_3-C_6H_4-NH_2 (meta) ⟶

HgX, CH_3, XHg, NH_2 — W. Scoeller e W. Schrauth, in soluzione metilalcoolica; L. Vecchiotti, in soluzione acquosa

XHg, CH_3, HgX, NH_2 — L. Vecchiotti, in soluzione acquosa

CH_3-C_6H_4-NH_2 (orto) ⟶

HgX, CH_3, NH_2 — W. Schoeller e W. Schrauth

$C_6H_2 \langle NH_2\ (1),\ CH_3\ (2),\ HgC_2H_3O_2,\ HgC_2H_3O_2$ — W. Schoeller e W. Schrauth

Considerando i differenti composti mercuriati di sostanze aromatiche amidate, si osserva che nel caso delle tre nitroaniline, mercuriate da Jakson e Peakes [8] il gruppo acetomercurico va sempre ad occupare la posizione para, rispetto al gruppo amidico, quando questa è libera, mentre va in posizione orto quando la para è occupata da qualsiasi gruppo. In quest'ultimo caso poi anche un secondo gruppo acetomercurico introdotto va in posizione orto rispetto al gruppo NH_2.

(8) Am. I, 39, 567 (1907).

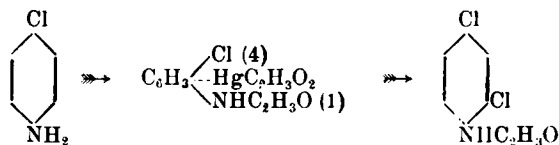
Ora ho voluto vedere se la stessa cosa si verifica nel caso delle cloroaniline.

A tale scopo ho fatto reagire in soluzione idroalcoolica quantità equimolecolari di acetato mercurico e p cloroanilina. Ho ottenuto una sostanza leggermente rosa che purificata, come abitualmente, mediante soluzione in ammoniaca, filtrazione e riprecipitazione con acido acetico, ha assunto un aspetto bianco splendente, solubile in alcool, dal quale cristallizza in lunghi aghi prismatici che si scompongono a 190° e fondono a 207°.

All'analisi è risultato essere un composto monomercuriato della formula $C_8H_8O_2NClHg$.

Per stabilire la posizione del gruppo acetomercurico ho prima preparato l'acetilderivato, l'ho quindi sciolto in acido acetico e sottoposto all'azione prolungata di un corrente di cloro, dopo aver aggiunta la quantità calcolata di cloruro di calcio. Riuscii in questo modo a preparare la dicloroacetanilide già ottenuta da Beilstein e Kurbatow [9] fondente a 143°, nella quale i due atomi di cloro occupano la posizione orto e para rispetto al gruppo (NHC_2H_3O).

Da ciò si deduce che il nuovo atomo di cloro che è andato a sostituire il gruppo ($HgC_2H_3O_2$) nell'anello, è entrato in posizione orto rispetto al gruppo NH_2 e che per conseguenza in posizione orto è avvenuta la mercuriazione.

Cl, NH₂ (anello) ⟶ C_6H_3 ⟨ Cl (4), $HgC_2H_3O_2$, NHC_2H_3O (1) ⟶ Cl, Cl, NHC_2H_3O (anello)

Di questa sostanza ho preparato l'idrato, il cloruro ed il derivato 2.mercurio di-p-cloroanilina.

(9) A. **182**, 95.

PARTE SPERIMENTALE.

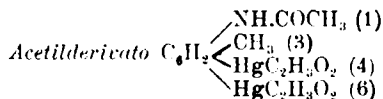
Acetodimercurio-m-toluidina $C_6H_2 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ CH_3 & (3) \\ HgC_2H_3O_2 & (4) \\ HgC_2H_3O_2 & (6) \end{cases}$

Si sciolsero gr. 70 di acetato mercurico in 400 cc. di acqua e si filtrò. A questo soluto limpido si aggiunsero gr. 21,4 di metatoluidina. Si ottenne da prima una resina di color bruno grigiastro che induri a poco a poco attaccandosi alle pareti del bicchiere che la conteneva e che non si potè studiare data la sua facile decomponibilità nei comuni solventi, specialmente a caldo. Filtrai e dal liquido limpido si depositò durante due giorni di riposo un composto bianco cristallino in forma di lamine che fu purificato sciogliendolo più volte in ammoniaca, in presenza di acetato di ammonio, e riprecipitandolo dalla soluzione filtrata e limpida mediante neutralizzazione con acido acetico. Il prodotto così purificato fu sciolto in alcool bollente dal quale cristallizzò in lamine bianche e lucenti fondenli a 191°.

Questa sostanza è quasi completamente insolubile in acqua in alcool metilico, poco in alcool etilico e in acetone, solubile in acido acetico e ammoniaca.

Seccata nel vuoto su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri:

		C	H	Hg
trov. %:		21,10	2,31	63,99
per $C_{11}H_{13}O_4NHg_2$ calc.	:	21,18	2,09	64,20

Acetilderivato $C_6H_2 \begin{cases} NH.COCH_3 & (1) \\ CH_3 & (3) \\ HgC_2H_3O_2 & (4) \\ HgC_2H_3O_2 & (6) \end{cases}$

Gr. 35 di acetodimercuriometatoluidina furono trattati con quantità quadrupla di anidride acetica e scaldati a b. m. a 100° in un matraccio ben secco per un quarto d'ora. Ottenni così una massa biancastra che separai per filtrazione e purificai sciogliendola in ammoniaca in presenza di acetato ammonico e riprecipitandola dalla soluzione filtrata per neutralizzazione con acido acetico. Dall'alcool cristallizzò in ciuffi di aghi aventi il punto di fusione 250°.

I cristalli seccati nel vuoto su acido solforico diedero all'analisi i seguenti numeri:

trov. $^0/_0$: Hg 60,35.

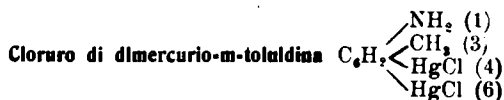
per $C_{13}H_{15}O_5NHg_2$ calc. : 60,15.

Idrossido di dimercnrio m-toluidina.

Gr. 2 di acetato di mercurio m-toluidina furono fatti digerire per 2 giorni con una soluzione al 50 $^0/_0$ di potassa. Dopo diluizione si ottennero delle laminette bianche facilmente scomponibili all'aria, solubili in acido acetico, solubili in alcool etilico, metilico e acetone.

trov. $^0/_0$: Hg. 73,82.

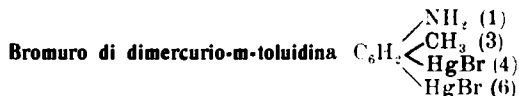
per $C_7H_9O_2NHg_2$ cal. : 74,21.

Cloruro di dimercurio-m-toluidina $C_6H_2 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ CH_3 & (3) \\ HgCl & (4) \\ HgCl & (6) \end{cases}$

Gr. 2 di acetodimercurio-m-toluidina sciolti in alcool a caldo vennero trattati con la quantità calcolata in cloruro di calcio sciolta anch'essa in alcool bollente. Si lasciò la miscela per circa mezz'ora a b. m. e poi si fece raffreddare lentamente. Si ottennero in tal modo dei magnifici cristalli lamellari fondenti a 195^0, poco solubili in alcool anche a caldo, e in acetone, insolubili in acqua e in ligroino.

La sostanza seccata nel vuoto su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri.

trov. $^0/_0$: Hg 69,67 : Cl 12,52.

per $C_7H_7NCl_2Hg_2$ calc. : 69,44 12,32.

Bromuro di dimercurio-m-toluidina $C_6H_2 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ CH_3 & (3) \\ HgBr & (4) \\ HgBr & (6) \end{cases}$

Gr. 2 di acetodimercurio m-toluidina sciolti in acido acetico furono trattati con gr. 0,76 di bromuro di potassio sciolti in acqua. Si ottenne un precipitato cristallino in forma di piccoli mammeloncini fondenti a 210^0 solubili in alcool metilico ed acido acetico a caldo, poco solubili

in alcool etilico anche all'ebollizione, leggermente solubile in acetone in cloroformio, insolubili in acqua.

Il prodotto seccato nel vuoto senza essere stato cristallizzato dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. $^0/_0$: Hg 59,70; Br 24,47.

per $C_7H_7NBr_2Hg_2$ calc. : 60,15 24,06.

Non mi fu possibile ottenere nè lo joduro, che appena formato si compone, nè il nitrato, nè il composto a formula doppia copulata per mezzo del mercurio.

Determinazione della posizione del gruppo acetomercurico.

Gr. 6 dell'acetilderivato dell'acetatodimercurio-m-toluidina furono sospesi in acido acetico glaciale e trattati con gr. 2,12 di bromuro di potassio. Si aggiunsero quindi gr. 2,85 di bromo e si diluì con acqua. Si depositarono grossi fiocchi biancastri che si separarono dal liquido per filtrazione alla pompa, si lavarono e si sciolsero in alcool. Al liquido si aggiunse poca ammoniaca per separare tutto il bromuro mercurico formatosi e si filtrò. Al liquido aggiunsi acqua col che precipitò il bromoderivato che feci cristallizzare dall'alcool. Ottenni dei bellissimi aghi lucenti fondenti a 168°.

Seccati nel vuoto su acido solforico diedero all'analisi i numeri seguenti:

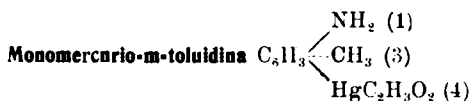
trov. $^0/_0$: Br 52,10.

per $C_9H_9ONBr_2$ calc. : 52,11.

Il composto così ottenuto non è altro che l'acetilbibromometatoluidina preparato da Neville e Winther [10] avente il bromo in posizione 4 e 6 rispetto al gruppo ($NHCOCH_3$).

Se ne deduce adunque che l'aceto di mercurio m-toluidina ottenuta era mercuriata in posizione 4 e 6 rispetto ai gruppo NH_2 ed è precisamente quello menzionato da W. Schoeller e W. Schrauth [11].

(10) Ber. 13, 975. (11) Loc. cit.

Monomercurio-m-toluidina $C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \ (1) \\ CH_3 \ (3) \\ HgC_2H_3O_2 \ (4) \end{cases}$

Essendo lo scopo principale delle mie ricerche, come ho già detto nella parte generale, quello di ottenere un composto monomercuriato della m-toluidina, ho voluto ripetere l'esperienza precedente, operando con un forte eccesso di m-toluidina.

A gr. 35 (1 mol.) di acetato mercurico sciolto in 200 cc. di acqua aggiunsi dopo filtrazione gr. 21,6 (2 mol.) di metatoluidina. Si formò subito una resina simile alla precedente che venne separata per filtrazione. Dal liquido limpido si separò durante 48 ore di riposo un precipitato bianco, che come al solito venne purificato mediante soluzione di ammoniaca filtrazione, e riprecipitazione con acido acetico. Ottenni un composto cristallizzato in piccoli aghi fondenti a 176°, solubili in acqua ed alcool etilico bollente, che seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri.

trov. %:	C 29,63 ;	H 3,27 ;	Hg 55,03.
per $C_9H_{11}O_2NHg$ calc. :	29,59	3,01	54,79.

Determinazione della posizione del gruppo acetomercurico.

Gr. 1 dell'acetato monomercurio metatoluidina fu trattato con anidride acetica a b. m. e il pochissimo acetilderivato ottenuto, fondente così grezzo a 192°, fu sospeso in acido acetico e decomposto con poco bromo. Per diluizione ottenni un precipitato fioccoso che sciolsi in alcool e trattai con poca ammoniaca per separare il bromuro di mercurio formatosi. Al liquido filtrato aggiunsi acqua col che ottenni un precipitato bianco che fatta cristallizzare dall'alcool dette degli aghi fondenti a 113°-114°. Arrivai così ad ottenere l'acetilderivato della monobromometatoluidina scoperta da Neville e Winther nella quale il bromo occupa la posizione para rispetto al gruppo (NHC_2H_3O).

Avendo dovuto lavorare su piccolissime quantità non ho potuto effettuare delle analisi ed ho dovuto accontentarmi sollo dei punti di fusione.

Acetodimercurio-m-toluidina II° $C_6H_2 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ CH_3 & (3) \\ HgC_2H_3O_2 & (2) \\ HgC_2H_3O_2 & (5) \end{cases}$

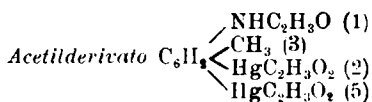
Gr. 140 di acetato mercurico furono sciolti in 800 cc. di acqua ed alla soluzione filtrata aggiunsi gr. 86,5 di metatoluidina. Si formò dapprima la solita resina, ma meno compatta delle precedenti.

Dal liquido filtrato lasciato in riposo per due giorni si separò una sostanza bianca, che purificai, come precedentemente, sciogliendola in ammoniaca e riprecipitandola dal liquido filtrato con aggiunta di piccolissimo eccesso di acido acetico. Il composto così purificato cristallizzò dall'alcool in aghi bianchi lucenti fondenti a 170°; solubili in alcool metilico, etilico, acido acetico, ammoniaca, insolubili in acqua.

Seccati nel vuoto su acido solforico, diedero all'analisi i seguenti risultati.

trov. %: Hg 64,35; C 21,68; H 2,51.

per $C_{11}H_{13}O_4NHg_2$ calc. : 64,20 21,18 2,09.

Acetilderivato $C_6H_2 \begin{cases} NHC_2H_3O & (1) \\ CH_3 & (3) \\ HgC_2H_3O_2 & (2) \\ HgC_2H_3O_2 & (5) \end{cases}$

Gr. 6 di sostanza furono trattati con quantità doppia di anidride acetica. Dapprima si ottenne una soluzione limpida ed innalzamento di temperatura e poi si depositò un precipitato bianco cristallino, che aumentò per aggiunta di acqua; fatto cristallizzare dall'alcool dette degli aghi bianchi, aventi lucentezza serica, fondenti a 183-184° solubili in alcool bollente, insolubili in acqua.

Seccati nel vuoto su acido solforico diedero all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 60,36.

per $C_{13}H_{15}O_5NHg_2$ calc. : 60,15.

Idrossido di dimercurio-m-toluidina II° $C_6H_2 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ CH_3 & (3) \\ HgOH & (2) \\ HgOH & (5) \end{cases}$

Gr. 2 di acetato dimercurico-m-toluidina II° furono trattati in mortaio di vetro con soluzione di potassa al 50 %. La massa ingiallì e dopo macerazione di un giorno e diluizione si depositò una sostanza bianca costituita da lamelle, poco solubili in acqua, in benzolo e in alcool metilico la massa diviene colloidale. A 220° si decompone senza fondere.

Il composto lavato ripetutamente, seccato nel vuoto su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 73,82.

per $C_7H_9O_2NHg_2$ calc. : 74,21.

Cloruro di dimercurio-m-toluidina II° $C_6H_2 \begin{cases} NH_2 & (2) \\ CH_3 & (3) \\ HgCl & (2) \\ HgCl & (5) \end{cases}$

Gr. 2 di diacetomercurico-m-toluidina II° sciolti in alcool etilico vennero addizionati a caldo di una soluzione alcoolica della quantità calcolata di cloruro di calcio. Si lasciò qualche tempo a bagno maria e poi si lasciò raffreddare lentamente. Si depositò una sostanza cristallina che fu fatta nuovamente cristallizzare dall'alcool etilico. Si ottennero dei bei cristalli aghiformi, poco solubili nei comuni solventi, eccetto l'alcool etilico bollente, fondenti a 239-240° scomponendosi.

La sostanza seccata nel vuoto su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 69,88; Cl 12,49.

per $C_7H_7NCl_2Hg_2$ calc. : 69,44 12,32.

Bromuro di dimercurio-m-toluidina II° $C_6H_2 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ CH_3 & (3) \\ HgCl & (2) \\ HgCl & (5) \end{cases}$

Gr. 2 di diacetomercurico-m-toluidina II° vennero sciolti in quanto basta di alcool etilico ed alla soluzione calda si aggiunse una soluzione calda acquosa gr. 0,747 di bromuro di potassio. La soluzione lasciò de-

positare per raffreddamento un precipitato bianco che fu fatto cristallizzare dall'alcool etilico. Si ottennero delle lamelle bianche che si decompongono a 150°.

Il composto seccato nel vuoto su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri:

trov. % : Hg 59,88 ; Br 24,44.
per $C_7H_7NBr_2Hg_2$ calc. : 60,15 24,06.

DETERMINAZIONE DELLA POSIZIONE DEL GRUPPO ACETOMERCURICO.

Gr. 6 di acetilderivato furono sospesi in acido acetico glaciale e fatti reagire con gr. 2,12 di bromuro di potassio in soluzione acquosa. Si aggiunsero gr. 2,85 di bromo e si diluì con acqua. Si separarono grossi fiocchi costituiti da ciuffi di aghi, che furono sciolti in alcool etilico. Alla soluzione si aggiunse poca ammoniaca per separare tutto il bromuro di mercurio formatosi e si filtrò. Alla soluzione filtrata si aggiunse molta acqua col che si ottenne un precipitato bianco che fatto cristallizzare dall'alcool etilico dette aghi lucenti bianchi fondenti a 144-145°. Il composto così ottenuto è precisamente l'acetilbibromometatoluidina preparata da Neville e Winther [12] avente il bromo in posizione 2 e 5 rispetto al gruppo (NHC_2H_3O).

Se ne conclude che l'acetodimercuriometatoluidina II° ha i gruppi mercuriati in posizione 2 e 5 rispetto al gruppo NH_2 ed è un isomero di quella studiata da Walter Schoeller e Walter Schrauth e ripresa in esame da me al principio di questa nota.

La sostanza seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. % : Br 52,23.
per $C_9H_9ONBr_2$ calc. : 52,11.

Acetato monomercurio-p-cloroanilina $C_6H_3\begin{cases} NH_2 \ (1) \\ HgC_2H_3O_2 \ (2) \\ Cl \ (4) \end{cases}$

Gr. 32 di acetato mercurico (1 mol.) vennero sciolti in 100 cc. di acqua ed a questi furono aggiunti 200 di alcool etilico in presenza di pochi cc. di acido acetico.

(12) Ber. 13, 975.

A questa soluzione filtrata aggiunsi circa gr. 13 (1 mol.) di p-cloroanilina sciolti in alcool e lasciai in riposo per 10 ore, durante le quali si separò un precipitato rosa carnicino cristallino, in lamelle che purificai come al solito; sciogliendolo in ammoniaca in presenza di acetato ammonico e riprecipitandolo dalla soluzione filtrata mediante neutralizzazione con acido acetico.

Il composto puro così ottenuto di color bianco splendente cristallizzò dall'alcool in lunghi aghi prismatici, fondenti a 207, solubili in alcool etilico, acido acetico glaciale, in ammoniaca, insolubili in acqua e nei comuni solventi organici.

La sostanza seccata nel vuoto su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri:

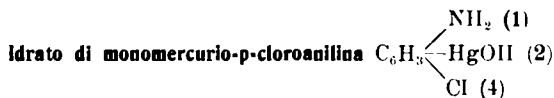
trov. %: Hg 51,61; Cl 8,96.
per $C_8H_8O_2NClHg$ calc. : 51,88 9,20.

Acetilderivato.

Gr. 3 di acetomercurio-p-cloroanilina vennero trattati lentamente con poca anidride acetica, col che si ebbe subito innalzamento di temperatura. Si lasciò in riposo per circa 5 ore e si filtrò. La massa biancastra ottenuta lavata con acqua e cristallizzata dall'alcool etilico diede dei lunghi aghi fondenti a 200° solubili in alcool etilico, metilico, acido acetico, insolubili negli altri ordinari solventi organici.

Seccati nel vuoto su acido solforico diedero all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 47,03:
per $C_{10}H_{10}O_3NClHg$ calc. : 46,78.

Idrato di monomercurio-p-cloroanilina $C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ HgOH & (2) \\ Cl & (4) \end{cases}$

Alcuni grammi di acetatomercurico paracloroanilina vennero spappolati in mortaio con una soluzione al 50% di potassa e dopo aver lasciati reagire per qualche tempo e depositare il precipitato bianco ho filtrato. Il composto di struttura lamellare, rimasto sul filtro lavato e seccato fonde a 250°, è insolubile in acqua, solubile in alcool ed acido acetico, poco solubile negli altri solventi organici.

Seccato nel vuoto su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri:

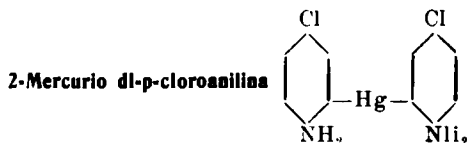
trov. %: Hg 58,35.
per $C_6H_6ONClHg$ calc. : 58,22.

Cloruro di monomercurio-p-cloroanilina $C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ HgCl & (2) \\ Cl & (4) \end{cases}$

Soluzioni alcooliche di quantità calcolate di acetomercurioparacloroanilina e di cloruro di calcio furono mescolate a caldo e lasciate reagire per qualche tempo, circa 2 ore, sul bagno maria. Per raffreddamento si separò nna sostanza cristallina formata da minuti aghi, che fu cristallizzata da alcool etilico. Essa non fonde, ma si decompone a 205°.

Seccata nel vuoto su acido solforico diede all'analisi i numeri seguenti:

trov. %: Hg 55,13; Cl 19,51.
per $C_6H_5NCl_2Hg$ calcol. : 55,24 19.61.

2-Mercurio di-p-cloroanilina (Cl-C₆H₃(NH₂)—Hg—C₆H₃(NH₂)-Cl)

Gr. 3 di acetatomercuricoparacloroanilina vennero spappolati in poca acqua in mortaio e poi agitando continuamente con il pestello si aggiunse a poco a poco una soluzione al 50 % di tiosolfato sodico. La sostanza andò man mano modificandosi fino a che dopo prolungato riposo si ottenne una massa bianca spugnosa galleggiante sopra il liquido.

Separata per filtrazione e seccata su carta fu sciolta in poco alcool etilico a caldo, dal quale cristallizzò in mammeloncini regolari bianchi, che non fondono, ma si decompongono a 130°.

I cristalli seccati nel vuoto su acido solforico diedero all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 44,11; Cl 15,64.
per $C_{12}H_{10}N_2Cl_2Hg$ calc. : 44,15 15,67.

Determinazione della posizione del gruppo acetomercurico.

Gr. 6 (2 mol.) dell'acetilderivato dell'acetatomercurioparacloroanilina furono sciolti in acido acetico glaciale e trattati con quantità calcolata di $CaCl_2$ (1 mol.) sciolta in alcool etilico. Si formò subito un precipitato bianco che feci attraversare da corrente di cloro. Il precipitato andò man mano sciogliendosi ed ottenni un liquido giallognolo, limpido che neutralizzato con ammoniaca diluita lasciò depositare un precipitato che separai per filtrazione. Dal liquido filtrato ho estratto con etere e dopo aver distillato l'etere ho ottenuto dei grossi cristalli che disciolsi in alcool, dal quale ricristallizzarono in forma di bei romboedri fondenti a 143°.

Seccati nel vuoto su acido solforico diedero all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Cl 35,01.

per $C_8H_7ONCl_2$ calc. : 34,80.

Il composto così ottenuto è la bicloro acetanilide già preparata da Beilstein e Kurbatow ([13]) avente gli atomi di cloro in posizione 2 e 4 rispetto al gruppo (NHC_2H_3O).

Se ne conclude adunque che il nuovo atomo di cloro entrato, è andato a sostituire il gruppo ($HgCOOCH_3$) che occupava il posto 2 rispetto al gruppo NH_2.

Queste ricerche vengono continuate.

Alle Dottoresse Signorina Giorgina Turco e Anita Capodacqua che mi hanno validamente aiutato nella parte sperimentale porgo i miei più sentiti ringraziamenti.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Gennaio 1924.

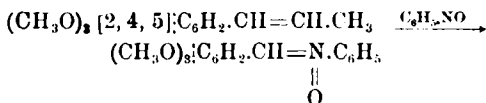
([13]) A. 182, 95.

ALESSANDRI L. — Reazioni dei nitrosoderivati su composti non saturi. (Nota II). - Rilievi sulle reazioni antecedentemente studiate. - Sintesi di α-chetodinitroni.

Nella Nota I, che pubblicai per esteso in questa Gazzetta sotto il titolo « Azione dei nitrosoderivati sui composti non saturi » ([1]), e nella quale riferivo in particolare intorno alla reazione fra nitrosobenzolo e composti aromatici a catena propenilica, ponendola a raffronto con quella del medesimo con i derivati aromatici a catena allilica ([2]), feci notare che il nitrosobenzolo (I) oltre a reagire rispetto a questi ultimi come etere N-fenilico della forma anidridica della biossiammoniaca (II) formando prodotti nei quali in definitiva risulta addizionato come tale, presenta invece rispetto ai primi analogia di azione con l'acido nitroso (III) ([3]).

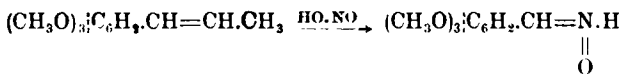
I) $C_6H_5.N{=}O$ II) $H.N{=}O$ III) $HO.N{=}O$

In realtà l'azione del nitrosobenzolo sull'asarone, da me studiata allora e che dà origine all'etere N-fenilico dell'asarilaldossima, schematicamente

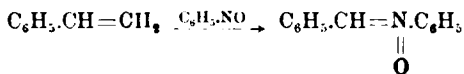
$$(CH_3O)_3\,[2,4,5]:C_6H_2.CH{=}CH.CH_3 \xrightarrow{C_6H_5NO} (CH_3O)_3:C_6H_2.CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_5$$

è analoga alla reazione che R. Fabinyi ([4]) effettuò mediante l'acido nitroso sull'asarone medesimo e che scritta pure schematicamente e con

([1]) Questa Gazzetta **51**, II, 129 (1921). ([2]) *A. Angeli, L. Alessandri* e *R. Pegna*, Rend. accad. Lincei [5], **19**, I, 650 (1910). ([3]) Ber. **55**, 3007 (1922). ([4]) Z. Ch. Ph. **12**, 564. L'acido nitroso prendeva origine dall'idrolisi del cloruro di nitrosile formatosi in prima fase da nitrito alchilico ed acido cloridrico assai concentrato. A seconda delle condizioni nelle quali operava e del nitrito alchilico impiegato (nitrito di amile o di etile) egli otteneva cloridrato di asarilaldossima, asarilaldossima o asarilaldeide. In quest'ultimo caso l'ac. nitroso reagiva sull'ossima formatasi in prima fase e si sviluppava gran quantità di gas, con tutta probabilità N_2O (vedi sotto in questa stessa Nota).

la formala tautomera dell'ossima ([5]) risulta perfettamente corrispondente:

$$(CH_3O)_3 C_6H_2.CH{=}CH.CH_3 \xrightarrow{HO.NO} (CH_3O)_3 C_6H_2.CH{=}N.H \overset{}{\underset{\displaystyle O}{\|}}$$

Successivamente nello studio di queste reazioni da me continuato e nell'esame di quelle effettuate da altri, questo particolare e diverso modo di reagire del nitrosobenzolo rispetto ai doppii legami fra carbonio e carbonio non solo, ma anche fra carbonio ed azoto, è divenuto sempre più evidente.

Per parte mia ho riscontrato ora un altro esempio dell'azione del nitrosobenzolo analoga a quella sull'asarone sopracitata, ponendola a reagire con lo stirolo. Anche qui prende origine un aldonitrone (fenil-N-fenilnitrone od etere N-fenilico della benzaldossima) con spezzamento della breve catena ([6]).

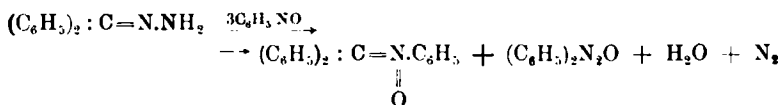
$$C_6H_5.CH{=}CH_2 \xrightarrow{C_6H_5.NO} C_6H_5.CH{=}N.C_6H_5 \underset{\displaystyle O}{\|}$$

Come al solito si ottiene assieme azossibenzolo; inoltre ho constatato la formazione di acido formico, di benzaldeide e di acido benzoico.

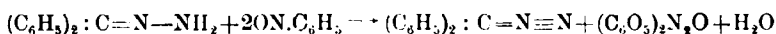
Il comportamento analogo che presenta il nitrosobenzolo rispetto ai doppii legami fra carbonio ed azoto venne osservato già da K. Miescher ([7]) trovando che questo nitrosoderivato reagisce sull'idrazone del

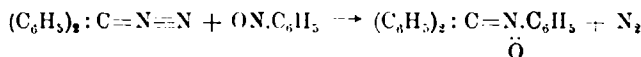
([5]) Cfr. *F. W. Atack* e coll. J. chem. soc. **119, 1175** e **1184**. ([6]) *Kurt H. Meyer, A. Irschick* e *H. Schlösser*, Ber. **47**, II, 1741 (1914) per azione della medesima nitrosodimetilanilina pure sullo stirolo ottennero invero un prodotto più complicato, che resultò formato da 2 mol. di nitrosoderivato, più una mol. di stirolo, meno 1 mol. d'acqua, e nel quale quindi esisteva ancora la catena laterale: essi però non ne propongono struttura alcuna. Non è da escludere che il fenil-N-fenilnitrone da me ottenuto derivi dall'azione ulteriore del nitrosobenzolo su di un primo prodotto analogo a quello degli AA. citati e che forse per ora mi è sfuggito per la sua solubilità. Va considerato però che lo speciale residuo attaccato in para al gruppo nitroso nella nitrosodimetilanilina ha senza dubbio un'influenza particolare sul comportamento del gruppo nitroso stesso, come dirò in altro luogo di questa stessa Nota. ([7]) Nitrone u. Nitrene-Promotionsarbeit, pag. 25. 50 (Zurigo 1918) L'analogia della scissione da me osservata colla reazione di Miescher permane anche supponendo che in prima fase per

benzofenone e dà origine al cheto-*nitrone* (*) **difenil-N-fenilnitrone e ad azossibenzolo:**

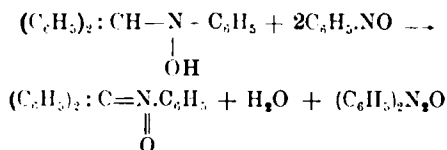
$$(C_6H_5)_2:C=N.NH_2 \xrightarrow{3C_6H_5NO} (C_6H_5)_2:\underset{\overset{\|}{O}}{C=N}.C_6H_5 + (C_6H_5)_2N_2O + H_2O + N_2$$

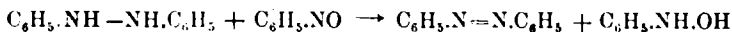
---

azione del nitrosobenzolo sull'idrazone del benzofenone, come avviene per azione sul medesimo dell'ossido giallo di mercurio, si formi del difenildiazometano, mentre il nitrosobenzolo si riduce a fenilidrossilammina che con altro **nitrosobenzolo dà l'azossibenzolo ed acqua:**

$$(C_6H_5)_2:C=N-NH_2+2ON.C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2:C=N\equiv N+(C_6O_5)_2N_2O+H_2O$$

Il difenildiazometano, che secondo la struttura **soprascritta più recentemente assegnatagli contiene l'aggruppamento** $>C=N<$ **analogo a quello dello stirolo,** $>C=C<$ **reagirebbe poi in seconda** fase con **altro** nitrosobenzolo come è descritto **in altra parte** del lavoro di Miescher, **dando** origine **ad** azoto ed **al medesimo** difenil-N-fenilnitrone

$$(C_6H_5)_2:C=N\equiv N + ON.C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2:C=\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_5 + N_2$$

(*) **In** realtà questo chetonitrone deve **essere** assai **stabile all'azione ulteriore** del nitrosobenzolo **giacchè** anch'io ne ho constatata la **formazione con ottimo rendimento** da N-benzidril-N-fenilidrossilammina ed il medesimo nitrosobenzolo **assieme ad acqua** ed azossibenzolo

$$(C_6H_5)_2:CH-\underset{\underset{OH}{|}}{N}-C_6H_5 + 2C_6H_5.NO \rightarrow$$

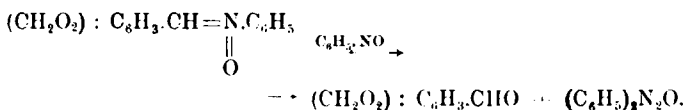
$$(C_6H_5)_2:C=\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_5 + H_2O + (C_6H_5)_2N_2O$$

Per ossidazione dell'idrazobenzolo col **medesimo** nitrosobenzolo ***E. Bamberger*** (Ber. **33,** 3508) ottenne azobenzolo e fenilidrossilammina

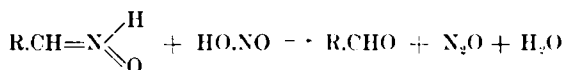
$$C_6H_5.NH-NH.C_6H_5 + C_6H_5.NO \rightarrow C_6H_5.N=N.C_6H_5 + C_6H_5.NH.OH$$

quest'ultima poi con eccesso di nitrosobenzolo avrebbe dato come sopra **acqua** ed azossibenzolo: quindi le due reazioni si assomigliano **assai.**

Ponendo a reagire il nitrosobenzolo con un **aldo-*nitrone***, che possiede lo stesso aggruppamento $>C=N\langle$ ma con l'azoto pentavalente ed ossigenato, esso esplica un'azione altrettanto nettamente ed anche più profondamente ossidante, spezzando anche in questo caso il doppio legame tra carbonio ed azoto ma fornendo il prodotto di ossidazione del residuo non azotato, mentre quello azotato forma come al solito azossibenzolo.

Ho trovato infatti che l'etere N-fenilico della piperonalossima (piperonil-N-fenilnitrone) tenuto in soluzione assieme a nitrosobenzolo da con ottimo rendimento piperonalio ed azossibenzolo:

$$(CH_2O_2) : C_6H_3.CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_5 \xrightarrow{C_6H_5.NO}$$

$$\rightarrow (CH_2O_2) : C_6H_3.CHO + (C_6H_5)_2N_2O.$$

L'analogia di questa reazione effettuata dal nitrosobenzolo con quella dell'acido nitroso sulle ossime, di cui del resto i nitroni sono eteri N sostituiti, risulta evidente specialmente scrivendo per le ossime stesse la formula nitronica (⁹):

$$R.CH{=}N\langle{}^{H}_{O} + HO.NO \rightarrow R.CHO + N_2O + H_2O$$

L'ossido di azoto N_2O che si sviluppa in questi casi corrisponderebbe all'azossibenzolo che si forma nella reazione da me studiata.

Ho scelto per la suddetta esperienza il piperonil-N-fenilnitrone presumendo di trovare la causa per cui nelle ricerche sopracitate dall'azione del nitrosobenzolo sull'isosafrolo non si otteneva, come nel caso dell'asarone, il nitrone corrispondente, appunto il piperonil-N-fenilnitrone.

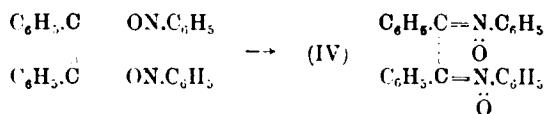
In realtà il fatto di aver ottenuto mediante idrossilammina della piperonalossima dal prodotto oleoso della reazione, da cui non mi era riuscito di separare il nitrone atteso, si prestava tanto a dimostrare la formazione di piperonalio quanto a lasciar supporre che l'idrossilammina spezzasse il nitrone, che non avevo potuto isolare per la sua so-

(⁹) Cfr. *F. W. Alack* e coll. J. chem. soc. **119**, 1175 e 1184.

lubilità, dando luogo alla formazione appunto di piperonalossima, come aveva già trovato Angeli per altri aldonitroni [10].

La mia esperienza pertanto spiega la diversità del resultato ottenuto con isosafrolo rispetto all'asarone e dà giustificazione del parlare di maggiore o minore stabilità dei nitroni rispetto al nitrosobenzolo, come ad un altro ossidante [11] o ad un altro reattivo in generale. Di queste considerazioni, cui del resto avevo già accennato [12], va tenuto conto per mettersi nelle migliori condizioni di esperienza, quando si tratti di ottenere nitroni per azione del nitrosobenzolo o di altri nitrosoderivati, quanto anche per orientarsi nella spiegazione esatta del meccanismo della reazione [13].

Per quel che riguarda l'azione dei nitrosoderivati sui composti a legame triplice fra carbonio e carbonio, ammettendo tale costituzione per i derivati acetilenici [14], ho riferito già in una nota preliminare [15] che il nitrosobenzolo si addiziona lentamente [16] al tolano dando origine al chetodinitrone (IV):

$$\begin{array}{ll} C_6H_5.C & ON.C_6H_5 \\ C_6H_5.C & ON.C_6H_5 \end{array} \longrightarrow (IV) \quad \begin{array}{l} C_6H_5.C{=}\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_5 \\ \quad\vdots \\ C_6H_5.C{=}\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_5 \end{array}$$

Come posi allora in evidenza, questa reazione oltre ad esemplificare ancora e nettamente il comportamento del nitrosobenzolo come etere N-fenilico dell'anidride della biossiammoniaca, presenta uno speciale interesse perchè può dar modo di ottenere α-chetodinitroni fenilici, fino ad ora non facilmente ottenibili per altra via e che saranno da studiare in relazione alla loro particolare struttura a doppii legami coniugati. Inoltre in tale classe di composti è sperabile che possa riscontrarsi l'isomeria, che fa prevedere la formula, e quale venne consta-

(10) Rend. accad. Lincei, **19**, I, 650. In seguito anch'io mi valsi di questa reazione: questa Gazz. **51**, II 132 (1921). (11) Recentemente (Ber. **55**, 3007 (**1922**)) è stata realizzata con nitrosobenzolo l'ossidazione dell'arsenito sodico ad arseniato, con formazione principalmente di azossibenzolo. (12) Questa Gazz. **51**, II, 133. (13) Cfr. in proposito *K. Miescher* loc. cit. p. 18 e seg. (14) *G. Bruni*, questa Gazz. **34**, II, 459. (15) Questa Gazz. **52**, I, 193. (16) La velocità molto ridotta, con la quale avviene la reazione e di cui non è dato offrire una spiegazione semplice ed esauriente, non potè essere aumentata notevolmente a causa della facile decomponibilità del nitrosobenzolo da un lato, e dall'altro del dinitrone in presenza del nitrosobenzolo medesimo, quando ad esempio si aumenti la temperatura.

tata per le diossime: ciò è reso anche più verosimile per la scoperta recente di una quarta diossima del benzile ([17]).

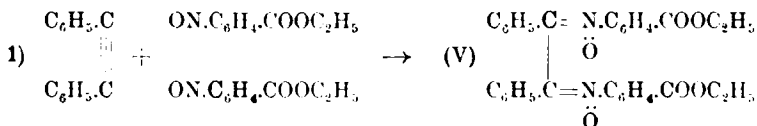
Delle ricerche riassunte nella nota preliminare sopracitata mi limito qui a descrivere dettagliatamente quelle eseguite con nitrosobenzolo e tolano, corredandole delle relative riprove sperimentali per le quali venne fissata pel prodotto della reazione la costituzione IV, e rimando a detta nota per le corrispondenti considerazioni: ora aggiungo soltanto, accennandovi brevemente, che ho già cominciato ad estendere questo studio tanto ad altri composti acetilenici, quanto all'impiego di altri nitrosoderivati.

Da alcuni saggi preliminari orientativi mi son fatto la persuasione che tanto l'acetilene quanto prodotti di sostituzione di esso, contenenti ancora un idrogeno (ad es. il fenilacetilene), reagiscono col nitrosobenzolo diversamente dal tolano e forse vengono più che altro ossidati dal nitrosoderivato. D'altra parte siccome alcuni prodotti acetilenici da sperimentare non sono facilmente accessibili, mi riserbo di ripetere e completare le esperienze su di essi.

Per quanto riguarda la generalizzazione della reazione rispetto ai nitrosoderivati per adesso ho ottenuto resultati notevoli sperimentando sul tolano medesimo col p.nitrosobenzoato etilico, che prescelsi perchè si può preparare con relativa facilità, è più solubile dell'acido libero e per la posizione del sostituente carbossietile rispetto al gruppo nitroso.

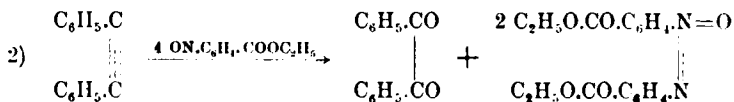
A seconda delle condizioni di esperienza questo nitrosoderivato si comportò nelle due maniere già poste in evidenza pel nitrosobenzolo e cioè in un caso addizionandosi ai legami multipli del tolano come un prodotto non saturo, e nell'altro caso dando origine a prodotti di ossidazione del tolano medesimo.

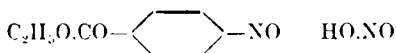
Impiegando infatti come solvente l'acido acetico ottenni con discreto rendimento il cheto-dinitrone V:

$$1)\quad \begin{array}{c} C_6H_5.C \\ ||| \\ C_6H_5.C \end{array} + \begin{array}{c} ON.C_6H_4.COOC_2H_5 \\ \\ ON.C_6H_4.COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow (V)\quad \begin{array}{l} C_6H_5.C = N.C_6H_4.COOC_2H_5 \\ \quad\quad\;\; | \quad\;\; \ddot{O} \\ C_6H_5.C = N.C_6H_4.COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\;\; \ddot{O} \end{array}$$

e più tracce di acido benzoico ed un po' dell'azossiderivato sottosegnato a 2); in soluzione cloroformica invece ottenni per la maggior

([17]) Cfr. *F. W. Atack* loc. cit. e *G. Ponzio*, Ricerche sulle diossime, in questa Gazzetta 1921 e seg.

parte benzile assieme all'azossiderivato corrispondente al nitrosocomposto, e tracce di acido benzoico:

$$2) \quad \begin{matrix} C_6H_5.C \\ \vdots \\ C_6H_5.C \end{matrix} \xrightarrow{4\ ON.C_6H_4.COOC_2H_5} \begin{matrix} C_6H_5.CO \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix} + \begin{matrix} 2\ C_2H_5O.CO.C_6H_4.N{=}O \\ \vdots \\ C_2H_5O.CO.C_6H_4.N \end{matrix}$$

E' opportuno richiamar qui che al contrario il nitrosobenzolo reagendo *anche in soluzione cloroformica* col tolano stesso fornisce con discreto rendimento il dinitrone prima indicato (IV): come pure accennai già nella nota preliminare, questa formazione potrebbe anche dar indizio di una notevole stabilità del chetodinitrone rispetto al nitrosobenzolo, analogamente a quanto si era portati sopra ad ammettere per il chetonitrone più semplice, il difenil-N-fenilnitrone, rispetto al medesimo nitrosoderivato. Ora poi considerando la diversità di comportamento presentata dai due nitrosoderivati posti a reagire nelle medesime condizioni col medesimo composto acetilenico vien fatto di pensare che essa possa dipendere *in determinate condizioni* anche dalla natura del sostituente in para rispetto al gruppo nitroso. L'influenza della sostituzione in para, come rilevò recentemente A. Angeli [18], si esplica come se il nucleo benzolico non esistesse: nel caso presente il residuo carbossietilico rinforzerebbe la natura elettronegativa del composto avvicinandone l'azione a quella dell'acido nitroso, come avviene in quest'ultimo per l'ossidrile direttamente attaccato al medesimo gruppo nitroso [19]:

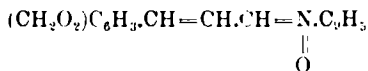
$$C_2H_5O.CO-\langle\ \ \rangle-NO \qquad HO.NO$$

Comunque, non facendo per ora questione dell'andamento reale della reazione e considerando i *resultati* sovraesposti, mi pare che si possa

[18] Rend. accad. Lincei, **29**, **I**, 375. [19] Seguendo questo ordine di idee ho iniziate ricerche intorno all'azione sul tolano medesimo di altri nitrosoderivati, in particolare delle p.nitroso-aniline sostituite, ma per ora i resultati non sono stati soddisfacenti o sono ancora sotto studio: ricordo in proposito che la reazione fra p.nitrosoanilina e stirolo venne eseguita da K. H. Meyer e collaboratori (Ber. **47**, 1755) bollendo per 24 ore in soluzione di toluolo, ed una parte del nitrosoderivato rimaneva inalterato. D'altra parte per alcuni di questi derivati aventi proprietà particolari (colore. capacità di dar sali ecc.) è da non perder di vista che in ragione di ciò vien loro attribuita una forma chinonica: cfr. però *G. Bruni*, questa Gazz. **34**, II. 459.

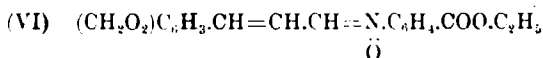
già dedurre che il particolare comportamento dimostrato dal nitrosoderivato in questione, che si allontana da quello presentato dal nitroso benzolo senza dubbio in relazione con il sostituente che lo diversifica da esso, può anche essere sviluppato od accentuato dalle condizioni di reazione, come ad esempio dalla solubilità del nitrone, che dovrebbe formarsi, nel solvente impiegato, come anche dalla natura stessa del solvente.

Tutto ciò risulta anche dall'esperienza di controllo che eseguii col medesimo p.nitrosobenzoato etilico sul safrolo quando dapprima per azione di quel nitrosoderivato sul tolano avevo ottenuto soltanto benzile e non il dinitrone atteso.

Ricordo brevemente che il nitrosobenzolo reagendo sul safrolo dette origine all'aldonitrone, che si forma anche per condensazione della piperonilacroleina con fenilidrossilammina,

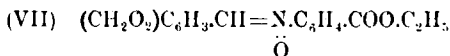
$$(CH_2O_2)C_6H_3.CH{=}CH.CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_5$$

e ad azossibenzolo, come prodotto secondario ([20]).

Ora il p.nitrosobenzoato etilico reagendo sul safrolo medesimo in soluzione eterea fornì lentamente un bel prodotto aranciato, che si decompone a 197-198°, assieme al p. p. di carbossietil-azossibenzolo. Del prodotto p. dec. 197 198°, che per adesso ho potuto preparare soltanto in piccola quantità determinai l'azoto ed ebbi resultati che corrispondono abbastanza bene alla struttura dell'aldonitrone analogo a quello ottenuto dal safrolo:

$$(VI) \quad (CH_2O_2)C_6H_3.CH{=}CH.CH{=}\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N}.C_6H_4.COO.C_2H_5$$

In seguito però al particolare comportamento dimostrato dal p.nitrosobenzoato etilico reagendo col tolano, non si poteva escludere che questo nitrosocomposto avesse ulteriormente spezzata al doppio legame fra carbonio e carbonio la catena di un tal prodotto formatosi in prima fase ([21]), dando origine all'aldonitrone, che si può derivare dal piperonalio:

([20]) *A. Angeli L. Alessandri* e *R. Pegna*, Rend. accad. Lincei **19**. I, 650.

([21]) È opportuno ricordare al proposito che dall'apiolo (derivato a catena allilica) con nitrosobenzolo credo di aver ottenuta effettivamente anche aldeide apiolica; sarebbe

$$(VII) \quad (CH_2O_2)C_6H_3.CH=\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_4.COO.C_2H_5$$

tanto più che i resultati della sola determinazione di azoto, che poteî eseguire sul composto, non facevano escludere assolutamente tale ipotesi. Ho preparato quindi il prodotto cui compete sicuramente la costituzione ultima segnata (VII) tanto per il modo di formazione (azione della p.carbossietil-fenilidrossilammina sul piperonalio) quanto per la analisi e le proprietà: poichè questo prodotto al confronto risultò assai diverso dal composto p. dec. 197-198°, rimane confermata per questo ultimo la costituzione segnata (VI), cioè di etere N.p.carbossietil-fenilico dell'ossima della piperonilacroleina.

Mi occupo frattanto di completare e di estendere anche le altre ricerche, di cui ho fatto cenno nella citata Nota preliminare.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione del nitrosobenzolo sullo stirolo.

Etere N.fenilico della benzaldossima.

Lo stirolo usato nella ricerca proveniva dalla distillazione del polimero amorfo [22]: impiegai quello che distillava fra 140° e 150° a pressione ordinaria, si mostrò instabile al permanganato e trattato con bromo fornì il dibromoderivato con le proprietà descritte nella letteratura.

Ho eseguito con esso varie esperienze variandone le condizioni (temperatura, aggiunta del nitrosobenzolo tutto in una volta o in diverse riprese, diluizione con solventi) ed ho riscontrato variazioni notevoli nel rendimento in prodotto cristallino, che però era sempre scarso: tali variazioni si spiegano assai bene con le considerazioni svolte nella

---

avvenuto cioè lo spezzamento della catena propenilica formatasi probabilmente in prima fase, (questa Gazz. 51, II, 131) nello stesso modo che dall'asarone (derivato a catena propenilica) con nitrosobenzolo si ottiene l'aldonitrone corrispondente all'aldeide asarilica (ibidem. 132). L'ottenere un nitrone o l'aldeide corrispondente dipende senza dubbio tanto dalla natura dei sostituenti del nucleo benzolico dell'idrocarburo, quanto da quella del nitrosocomposto e dalle condizioni in cui si compie la reazione.

(22) Cfr. Ann. 371, 259.

prima parte della presente nota. Descrivo qui l'esperienza che mi dette miglior resultato e della quale estesi maggiormente lo studio.

A gr. 2,1 di stirolo vennero uniti raffreddando con ghiaccio gr. 2,2 di nitrosobenzolo e la mescolanza venne lasciata a sè in ghiaccio allo oscuro in recipiente chiuso con sughero: giudicai tale raffreddamento necessario allo scopo di moderare la reazione perchè in altra esperienza avevo notato un leggero sviluppo di calore all'atto della mescolanza. Anche in tali condizioni il color verde smeraldo del liquido passa assai rapidamente al verde erba e successivamente (in 24 ore circa) al giallo aranciato.

Dopo una diecina di ore tolsi il recipiente dal ghiaccio e lo lasciai a temperatura ordinaria (8° ca.). Già dopo circa 7 ore, al contatto di un cristallino di prodotto ottenuto in altra esperienza, cominciò a separarsi una sostanza in prismetti incolori, rifrangenti.

Al termine di 24 ore ca. aggiunsi alla mescolanza gr. 2,2 di nitrosobenzolo, tenendola raffreddata con acqua all'oscuro; il giorno seguente tolsi dall'acqua il recipiente e lasciai a sè a luce diffusa ed il giorno dopo raccolsi su filtro il prodotto separatosi, lavando con poco etere solforico e riunii il solvente di lavaggio alle acque madri. I cristalli ottenuti pesavano gr. 0,48 e fondevano a 108-109°.

Per aggiunta successiva di etere solforico e di etere di petrolio alle acque madri si separò altro prodotto cristallino leggermente colorato in giallo ed un po' d'olio aranciato: dopo 2 giorni i cristalli vennero raccolti su filtro e lavati con etere: pesavano gr. 0,3 e fondevano a 108°.

Tutto il prodotto cristallino venne purificato poi assieme da etere, fino a p. f. sensibilmente costante: aghetti incolori, brillanti p. f. 112°: per l'analisi venne seccato su acido solforico nel vuoto fino a peso costante.

trov. %: N 7,41.

per $C_{13}H_{11}NO$ calc. : 7,10.

La sostanza confrontata con l'etere N-fenilico della benzaldossima risultò identica con esso: la loro mescolanza fuse pure a 112° senza rammollire; come quello per riscaldamento con soluzione di permanganato potassico svolse odore di nitrosobenzolo.

Inoltre ambedue i campioni di sostanza mostrarono uno stesso comportamento con l'idrazina, quale è quello che descrivo sotto per il prodotto ottenuto dalla reazione eseguita sullo stirolo.

Azione del solfato di idrazina sull'etere N-fenilico della benzaldossima.

Azina della benzaldeide e p-amminofenolo.

Gr. 0,25 di prodotto p. f. 112° dalle acque madri vennero bolliti a ricadere per $^3/_4$ di ora con gr. 0,16 di solfato di idrazina (N_2H_4,H_2SO_4) in soluzione acquoso alcoolica (alcool cc. 6 ed acqua tanta da ottener soluzione limpida a caldo). Dopo aver distillato completamente l'alcool a b. m. raffreddando bene il residuo le gocce gialle separate si rappresero in cristalli. Il prodotto venne allora raccolto alla pompa, lavato con acqua e quindi purificato da etere di petrolio: cristalli giallo-chiaro p. f. 93° con tutti i caratteri della benzalazina.

Le prime acque madri acquose concentrate fortemente a b. m. vennero rese alcaline con carbonato sodico poi acide con acido acetico e dopo filtrazione nuovamente alcaline con ammoniaca: dettero così cristalli quasi incolori p. f. 185° con decomposizione. La loro soluzione acquosa si colorò in violetto con percloruro di ferro; la soluzione in alcali caustico imbrunì rapidamente all'aria: per tutte queste proprietà erano da identificare col p.amminofenolo, formatosi dalla feniiidrossilammina per la nota trasposizione molecolare in ambiente acido.

Prodotti secondari identificati dall'azione del nitrosobenzolo sullo stirolo.

Azossibenzolo, benzaldeide, acido benzoico, acido formico.

In una preparazione precedente alla sopradescritta, ma con le stesse proporzioni dei prodotti reagenti, dall'olio separato dai cristalli dell'aldonitrone, nella parte più volatile in corrente di vapore constatai la presenza di benzaldeide. La soluzione eterea di tale parte volatile venne sbattuta con soluzione concentrata di bisolfito sodico: nell'etere rimase un olio con l'odore dell'idrocarburo di partenza, che però non mi riuscì di identificare più esattamente. La soluzione bisolfitica resa alcalina intorbidò ed estratta con etere dette un olio con odore di benzaldeide e che per trattamento con solfato di idrazina fornì una notevole quantità della caratteristica benzalazina. Non è affatto da escludere che la aldeide benzoica sia un prodotto dell'azione ulteriore del nitrosobenzolo sull'aldonitrone prima formatosi e rimasto in soluzione, come verrà

dimostrato in questa nota che avviene per l'etere N-fenilico della piperonalossima.

Dal residuo rimasto addietro in corrente di vapore ebbi separazione abbondante di cristalli di azossibenzolo.

Nella esperienza prima descritta, concentrando le acque madri eteree della preparazione dell'aldonitrone, avevo osservato che si svolgeva un odore acido piccante. Il solvente distillato venne sbattuto con sol. acq. di soda caustica: questa soluzione resa poi acida con acido solforico dette per distillazione un liquido che presentava le reazioni dell'acido formico.

Allora estrassi con soluzione di carbonato sodico il residuo della concentrazione delle acque madri eteree: la soluzione alcalina concentrata venne resa acida con ac. solforico, separata per filtrazione da poca sostanza oleosa rosso-bruna e sottoposta a distillazione. Le prime porzioni del distillato avevano reazione acida, odore acido piccante, dettero riduzione a caldo con nitrato d'argento ed a freddo con ossido giallo di mercurio con svolgimento di gas, fornendo così la riprova della presenza di acido formico.

Dalla sostanza oleosa rosso-bruna raccolta sul filtro potei separare cristalli con tutte le proprietà dell'acido benzoico.

Azione del nitrosobenzolo sull'etere N-fenilico della piperonalossima.

Piperonalio, azossibenzolo.

In un'esperienza preliminare avendo sciolte in benzolo i due composti (1 mol. di etere N-fenilico della piperonalossima per 2 mol. di nitrosobenzolo) già dopo due settimane il nitrosobenzolo era quasi completamente scomparso e potei constatare la formazione del piperonalio e di azossibenzolo nel modo che descrivo sotto per altra esperienza eseguita con maggiori quantità di prodotti.

Gr. 0,85 di nitrosobenzolo (2 mol.) vennero uniti in cc. 11 ca. di benzolo con gr. 0,96 (1 mol.) di etere N-fenilico della piperonalossima, tutto ben secco, lasciando poi a sè a temperatura ordinaria, all'oscuro, per 2 mesi. Ottenni così una soluzione rosso-bruna che, in piccola parte, per diluizione con etere solforico ed etere di petrolio deponeva un po' di resina bruna, ma non prodotto di partenza inalterato, che vi è poco solubile. Decantai la soluzione benzolica da pochissima resina bruna aderente alle pareti del recipiente e l'estrassi completamente sbatten-

dola più volte con soluzione acquosa di bisolfito sodico. La soluzione bisolfitica resa alcalina con carbonato sodico ed estratta con etere dette gr. 0,47 di prodotto cristallino greggio, che opportunamente purificato fuse a 38° anche in mescolanza con piperonalio senza rammollire, presentandone tutti i caratteri (rendimento calcolato per quest'ultimo gr. 0,60).

La soluzione estratta con bisolfito per evaporazione dette cristalli che purificati riprendendoli con etere di petrolio, dopo filtrazione da poca resina bruna ed evaporazione del solvente vennero riconosciuti per azossibenzolo per il p. f. da soli ed in mescolanza con azossibenzolo, e per il confronto con esso: pesavano gr. 0,88.

Azione del nitrosobenzolo sul tolano.

Etere N-N-difeoilico della benzildiossima.

Per le prime esperienze ho impiegato del tolano di mia preparazione, assicurandomi della sua purezza rispetto al bromo. Dopo vari tentativi di portarlo in reazione col nitrosobenzolo variando le condizioni constatai che il miglior rendimento si ha quando si opera a temperatura ordinaria ed in solventi indifferenti o almeno poco ossidabili dal nitrosobenzolo, dando fra questi la preferenza a quelli, nei quali il prodotto della reazione si scioglie poco, per sottrarlo via via all'azione del nitrosocomposto.

In tali condizioni i rendimenti in prodotto greggio arrivarono al 65 % ca. in sol. di acido acetico, nel quale la reazione è molto lenta, al 35 % ca. in sol. cloroformica compiendosi un po' più rapidamente, al 27 % ca. in alcool ed al 18 % ca. in benzolo. La velocità della reazione dipende naturalmente anche dalla temperatura ambiente: operando a temperatura più elevata dell'ordinaria (ad es. in alcool) il rendimento peggiorò notevolmente. Giacchè poi impiegando le proporzioni stechiometriche rimaneva inalterato del tolano ed un po' del nitrosobenzolo si altera per conto suo, ho finito per prendere un lieve eccesso del nitroso derivato: cioè per 1 mol. di tolano, 2 mol. più un piccolo eccesso di nitrosobenzolo ($^1/_8$ del peso di esso calcolato per le 2 mol.).

Delle ripetute preparazioni fatte descriverò brevemente quelle che dettero miglior rendimento e vennero più studiate.

Impiegando come solvente il cloroformio vi discioglievo nella quantità sufficiente le due sostanze nelle proporzioni sopracitate e lasciavo a sè a temperatura ordinaria in recipiente tappato, al buio: quando il

nitrosobenzolo non si avvertiva più sensibilmente evaporando un campioncino del liquido (anche dopo 2 mesi nell'inverno), facevo evaporare la sol. in capsula evitando di riscaldare e riprendevo il residuo bruno, in parte oleoso in parte cristallino, con etere solforico, nel quale il prodotto dinitronico è quasi insolubile, e che viceversa scioglie bene le altre sostanze. Operando però in cloroformio il prodotto, oltre a formarsi con minor rendimento, come ho detto, si presenta anche con color bruno più o meno carico e nella purificazione rimane addietro un po' di sostanza resinosa bruno scuro.

Impiegando come solvente l'acido acetico, le sostanze di partenza nelle medesime proporzioni venivano unite nell'acido glaciale (15-20 cc. per $^{2}/_{100}$ della gr. mol. di tolano): secondo la stagione ottenevo o meno la completa soluzione e semmai ridiscioglievo il tutto a lieve calore nei primi giorni, tenendo sempre la preparazione al buio od a luce molto attenuata. Il color verde della sol. passa molto lentamente al giallo poi al giallo-bruno e dopo un periodo di tempo variabile secondo la temperatura ambiente cominciava a separarsi il prodotto in croste cristalline formate da prismetti gialli, brillanti. Operando nell'inverno-primavera la maggior parte di esso si era separato soltanto dopo 2 mesi e mezzo ca.; raccogliendolo poi via via le quantità erano naturalmente assai ridotte, ma continuava a separarsene anche dopo quasi 5 mesi e vi erano ancora dopo tal periodo tracce di nitrosobenzolo inalterato. Quando tale separazione era molto ridotta ed il nitrosobenzolo era sensibilmente scomparso, separato per filtrazione il prodotto, che in questo caso si ottiene subito assai puro, evaporavo il filtrato in capsula nel vuoto su ossido di calcio a temp. ordinaria e riprendevo con assai etere il residuo, ottenendo così un altro poco di prodotto un po' colorato in bruno. In tal modo da gr. 4,7 di tolano e gr. 6,4 di nitrosobenzolo ottenni gr. 6,54 di prodotto greggio (rendimento: 67,22 %).

La sostanza è, si può dire, insolubile in acqua ed etere di petrolio, pochissimo solubile in etere anche a caldo difficilmente e lentamente solubile in benzolo, alcool, acetone ed etere acetico anche all'ebollizione e ricristallizza poi con gran lentezza; assai solubile in cloroformio anche a freddo. Si presenta in prismetti tozzi giallo-chiaro, brillanti e rifrangenti; riscaldata lentamente (25' ca.), sempre evitando la luce solare diretta, si decompose a 205-6° con imbrunimento e sviluppo di gas, riscaldata rapidamente (10' ca.) a 222° ed a temperatura intermedia (211°) riscaldata colla velocità ordinaria: perciò da principio nella purificazione sistematica eseguivo nello stesso bagno i p. dec. delle porzioni successive e potei così assicurarmi che il prodotto era infine unico e puro.

Per la determinazione di azoto la sostanza venne cristallizzata da benzolo e seccata a 100° per 20', per la determinazione di carbonio e idrogeno da acetone e seccata nel vuoto su ac. solforico fino a peso costante.

trov. %: C 79,30; H 5,34; N 7,12.

per $C_{26}H_{20}O_2N_2$ calc. : 79,59; 5,10; 7.14.

Il prodotto esposto alla luce solare diretta in tubetto chiuso con sughero dopo 40' era imbrunito alla superficie, sviluppando odore di nitrosobenzolo: in seguito la decomposizione progredì con formazione di sostanza fusa, resinosa ([23]).

Il prodotto medesimo si scioglie in ac. solforico conc. (dens. 1,84) colorandolo in giallo intenso: anche dopo averlo scaldato per $^1/_2$ ora in b. m. bollente (gr. 0,05 in cc. 1,5 di ac. solforico c. s.) riprecipitò per diluizione nella maggior parte inalterato ed in piccola parte si disciolse in soda caust. e riprecipitò con anidride carbonica.

Accenno brevemente ad una ricerca più accurata dei prodotti residui nelle madri, che feci nella preparazione sopra citata in ac. acetico da gr. 4,7 di tolano. La sol. eterea delle ultime porzioni del dinitrone venne sbattuta due volte a lungo con sol. satura di carbonato sodico; il liquido acquoso reso acido con acido solforico dil. cedette all'etere tracce di *acido benzoico*, che venne riconosciuto oltre che dalle altre proprietà per il p. f. ed il caratteristico sale di ferro.

Già sbattendo con carbonato si era separata dalla sol. eterea un po' di resina bruna, che crebbe sbattendo successivamente più volte con sol. al 10 % di soda caustica. La sol. alcalina rosso-aranciata, unita all'acqua di lavaggio, che sciolse anche la resina, venne trattata con nero animale, poi saturata con anidride carbonica ed estratta con etere: questo per evaporazione lasciò un residuo, nel quale in altra esperienza avevo riconosciuti alcuni dei prodotti che già Bamberger ([24]) riscontrò nelle decomposizioni del nitrosobenzolo: ad es. il *p.ossiazossibenzolo* ed in maggior quantità con tutta probabilità l'*o.ossiazossibenzolo*. La soluzione eterea già sbattuta con soda ed alcali caustico, evaporata dette pochi cristalli appena colorati p. f. 124°, che trascurai, poi venne ripresa con etere di petrolio a basso p. eb.: questo dette per evaporazione un residuo dal quale isolai con laboriose separazioni mediante alcool gr. 0,4 di tolano inalterato, ed in altra esperienza anche cristalli diversi dal

([23]) Ne ho insolata a lungo una quantità maggiore nel vuoto e per ora ho constatato solamente che la decomposizione fornisce prodotti molto colorati (in rosso bruno), ma anche sost. cristalline incolore o pochissimo colorate. ([24]) Ber. **33**, 1950 ibidem **35**, 1606.

tolano p. f. sopra a 100° fino a 115°, che però non ho studiato per la esigua quantità: essi potrebbero derivare dal tolano per l'azione prolungata dell'acido acetico glaciale, quanto per l'azione ossidante del nitrosobenzolo.

Sia operando l'addizione in sol. cloroformica, che acetica riscontrai talvolta nelle madri e purificando il prodotto sostanze incolore o quasi a p. f. alto (fino a 247°) ma in così piccola quantità che non ho potuto farvi ricerche in modo che non è il caso di emettere ipotesi sulla loro costituzione.

Idrolisi dell'etere N-N-difenilico della benzildiossima.

Benzile e p.amminofenolo.

Gr. 0,5 di prodotto bollito a ricadere con 10 cc. di alcool e 20 cc. di ac. solforico al 25 % passò lentamente in soluzione con colore aranciato, poi il liquido s'intorbidò e si separò sul fondo una grossa goccia oleosa. Interruppi allora (dopo 2 h., 10') l'ebollizione e raffreddando ottenni la cristallizzazione dell'olio: i cristalli separati e lavati con acqua, vennero seccati e ripresi con etere solforico a freddo: rimasero indisciolti gr. 0,05 del composto di partenza, inalterato. La soluzione eterea filtrata per concentrazione dette cristalli ancora impuri, che nuovamente ripresi con etere, ne ricristallizzarono con color paglierino e col p. f. 96°, anche in mescolanza col benzile, del quale presentavano tutti gli altri caratteri. Onde caratterizzarli con tutta sicurezza gr. 0,21 di essi vennero scaldati a b. m. per 1/2 ora in acido acetico glac. con gr. 0,43 di fenilidrazina, operando secondo le indicazioni di Purgotti [25]: ne ottenni così cristalli aghiformi, gialli, che purificati da benzolo e seccati a 100° per 30' e nel vuoto su ac. solforico fusero a 227-8° con lieve sviluppo di gas: si trattava cioè dell'osazone del benzile, come resultò anche dall'analisi.

trov. %: N 14,29.

per $C_{26}H_{22}N_4$ calc. : 14,36.

Il liq. acquoso solforico della preparazione venne prima sbattuto con etere cedendogli solo piccola quantità di sost. resinosa, che venne trascurata, poi saturato con carbonato sodico e dette poco precipitato bruniccio. Il filtrato venne estratto con etere e da questo per concen-

[25] Questa Gazzetta 22, II, 611.

trazione ebbi alquanti cristalli, che asciugati su piastra porosa e lavati con etere si decomposero a 187° con sviluppo di gas e davano colorazione viola con sol. di ipoclorito di calcio, dimostrandosi perciò costituiti da p.amminofenolo. Per identificarlo ne preparai ed analizzai il dibenzoilderivato caratteristico. Resi perciò alcalina con soda caust. la soluzione estratta con etere, dopo averne separato il solfato di sodio che aveva cristallizzato ed avervi sciolto tutto il prodotto meno puro di cui disponevo e poichè imbruniva rapidamente all'aria, la sbattei senza altro con cloruro di benzoile, secondo il procedimento di Schotten e Baumann. Il prodotto così ottenuto separato e lavato con acqua venne purificato prima da alcool con un po' di nero animale poi cristallizzato nuovamente da benzolo: si presentò allora in cristalli incolori p. f. 232°, che vennero seccati su ac. solforico nel vuoto ed a 100° per 30'.

trov. %: N 4,61.
per $C_{20}H_{15}NO_3$ calc. : 4,41.

RIDUZIONE CON AMALGAMA DI ALLUMINIO DELL'ETERE N-N-DIFENILICO DELLA BENZILDIOSSIMA ([26]).

Benzildianile.

Ho tentato prima di ridurre il composto con zinco ed ac. acetico ma ottenendo una riduzione troppo profonda e non significativa (giunsi in tal modo anche a desossibenzoino) pensai di impiegare un mezzo di riduzione più blando e cioè l'amalgama di alluminio. Questo pel solito si impiega in sol. eterea: siccome però il derivato dinitronico è pochissimo solubile in quel solvente provai più volte se fosse stato possibile operare in sol. alcoolica. Trovai infine più conveniente di operar come segue: sciolsi a caldo gr. 0,6 di prodotto in 100° cc. di alcool (a 96 gradi), versai la sol. raffreddata sull'amalgama di alluminio preparato da gr. 3 di Al e tenni poi agitato il tutto durante quattro ore, intepidendo due volte ed aggiungendo consecutivamente una cinquantina di gocce d'acqua e in due volte altro amalgama da gr. 2 di Al.

([26]) La riduzione catalitica con nero di platino ed idrogeno in eccesso, che dai mono-aldo e cheto nitroni ha permesso a *Cusmano* (questa Gazz. **51**, II, 306) di passare alle β-idrossilammine disostituite corrispondenti, è stata da me tentata su questo dinitrone allo scopo di ottenere la ββ-diidrossilammina, che già avevo cercato di preparare per altra via (cfr. questa Gazz. **52**, I, 193) ma ho avuto resultati non netti ed anche diversi, almeno nelle condizioni di esperienza realizzate.

Dopo ciò concentrando il filtrato fino a che passava alcool ottenni sostanza oleosa con cristalli: riprendendo con parecchio etere ed evaporando la sol. filtrata ebbi un olio, che sciolto in alcool bollente dette cristalli p. f. 141-2° (gr. 0,14). Un'altra porzione di tal prodotto (gr. 0,05) ottenni dall'allumina rimasta sul filtro, esaurendola con alcool bollente, assieme però a composto apparentemente inalterato, di cui rimasero altre porzioni indisciolte da etere nelle separazioni precedenti, in tutto gr. 0,2. Il composto p. f. 141-2° venne purificato da alcool e si presentò allora in scaglie e losanghe giallo-chiaro, collo stesso p. f.; è molto solubile in benzolo anche a freddo, assai in etere a caldo: venne seccato a 100° per 30′ e nel vuoto su acido solforico

trov. %: N 8,05.

per $C_{26}H_{20}N_2$ calc. : 7,78.

Per quanto le proprietà sue e l'analisi mi conducessero già ad identificarlo col benzildianile ([27]) mi assicurai che per idrolisi forniva benzile ed anilina.

Azione di idrossilammina sull'etere N-N-difenilico della benzildiossima.

In un primo saggio orientativo bollì il derivato per 2 ore con la soluzioni alcoolica-acquosa di idrossilammina ottenuta come dirò in seguito, ma resa meno alcalina con qualche goccia di acido cloridrico dil. e nelle proporzioni di 6 mol. per 1 mol. del dinitrone. Per quanto le madri dopo ciò alcaline e leggermente ammoniacali contenessero ancora idrossilammina, ritrovai la maggior parte del prodotto almeno apparentemente inalterato: soltanto dalle madri evaporate riprendendole con etere ottenni assieme ad altro prodotto inalterato della sostanza incolora in prismi piatti p. f. 231° con decomp. e sviluppo gassoso, ma in così piccola quantità che non ho potuto identificarla sicuramente con l'α-benzildiossima, della quale purtuttavia presenta alcuni caratteri. Debbo quindi modificare l'esclusione di tale identità affermata nella mia Nota preliminare più volte citata, pur mantenendo in proposito ogni riserbo.

Ripetei allora l'esperienza con maggior quantità di prodotti, senza l'aggiunta di acido e bollendo più a lungo. Gr. 1 di prodotto, in parte ricuperato dal trattamento precedente, venne sciolto in alcool all'ebol-

([27]) Ber. **25**, 2601 e ibidem **26**, Ref. 700.

lizione, aggiunsi poi la sol. in poca acqua di gr. 1,1 di cloridrato di idrossilammina e gr. 0,82 di carbonato sodico anidro e bollì a ricadere per 10 ore in due volte. Cacciai allora l'alcool, ripresi il residuo con acqua, lo raccolsi su filtro e lavai con acqua e lo seccai. Riprendendolo con assai etere rimasero indisciolti gr. 0,75 di prodotto apparentemente inalterato. L'etere evaporato dette un po' d'olio e cristalli tabulari che asciugati su piastra e ricristallizzati da etere fornirono pochi cristallini minuti, incolori e poche grosse losanghe gialle p. f. 142°, le quali separate con etere dagli altri e trattate con nero animale si presentarono in tavole gialle p. f. 143° con tutti i caratteri del benzildianile: dettero infatti per idrolisi benzile ed anilina.

L'alcool distillato dalla preparazione conteneva idrossilammina (riduz. a freddo del Fehling), come l'acqua di lavaggio.

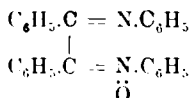
La sostanza apparentemente inalterata venne purificata due volte da alcool: ottenni cristalli omogenei ed assai sviluppati, a losanga, di color giallo limone, brillanti ed, una volta asciugati su filtro, con particolare splendore, sensibilmente più solubili del prodotto di partenza: se rapidamente scaldati avevano p. dec. 217° con vivacissimo sviluppo gassoso

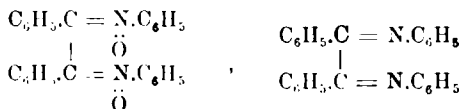
Per analisi vennero seccati sino a peso costante nel vuoto su acido solforico.

trov. %: N 7,57.

per $C_{26}H_{20}N_2O$ calc. : 7,44.

Tale formula bruta corrisponde al derivato di riduzione incompleta:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C = N.C_6H_5 \\ \quad\;\;| \\ C_6H_5.C = N.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\;\; \ddot{O} \end{array}$$

ma naturalmente l'N % calc. è il medesimo anche per una mescolanza equimolecolare del prodotto di partenza e di benzildianile:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C = N.C_6H_5 \\ \quad\;\;| \qquad\quad \ddot{O} \\ C_6H_5.C = N.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\;\; \ddot{O} \end{array} \quad , \quad \begin{array}{l} C_6H_5.C = N.C_6H_5 \\ \quad\;\;| \\ C_6H_5.C = N.C_6H_5 \end{array}$$

La sostanza alla luce solare diretta è instabile come quella di partenza, ma dà forse minor quantità di prodotto resinoso. All'azione dell'ac. cloridrico conc. a freddo si diversifica dal benzildianile: questo

passa completamente in sol. con colore aranciato e presto si idrolizza con separazione di benzile, dapprima liquido, e decolorazione del liquido: essa invece col medesimo reattivo da color giallo e separazione di prodotto cristallino giallo chiaro, presso a poco allo stesso modo del prodotto di partenza, e nel liquido poi si riscontra anilina. Esige uno studio ulteriore per la determinazione della sua struttura.

Azione del p.nitroso-benzoato etilico sul tolano in sol. acetica.

Etere N-N-di-p.p.carbossietil-fenilico della benzildiossima.

Il p.nitroso benzoato etilico venne preparato secondo le indicazioni di F. J. Alway e R. M. Pinkney [28], ottenendone a dir vero rendimenti alquanto scarsi in modo che le esperienze con questo interessante nitrosoderivato vennero eseguite sempre con piccola quantità di prodotto.

Gr. 0,35 di tolano e gr. 0,72 di nitrosocomposto (1 mol.: 2 mol. ca.) vennero uniti in tanto ac. acetico glac. da scioglierli quasi completamente intepidendo, poi lasciati a sè alla temp. ord. (25° ca.) all'oscuro. Lentamente scomparve il nitrosoderivato ed il colore verde della sol. passò al giallo aranciato: dopo 20 giorni giudicando compiuta la reazione evaporai completamente in capsula nel vuoto, su ossido di calcio ed a temp. ordinaria. Lo sciroppo aranciato densissimo resultante venne ripreso con etere solforico e lasciato qualche tempo con esso: ottenni così una crosta di cristallini tozzi, gialli che dopo decantazione e lavaggio con etere, seccati all'aria pesavano gr. 0,4 e fondevano a 180° circa con decomp. e sviluppo di gas: qualcosa più di altri gr. 0,1 di sost. uguale si separò lentamente dalle madri eteree. Il prodotto venne purificato da alcool, nel quale è discretamente solubile a caldo: si deposero lentamente cristallini tozzi di color giallo solfo, non brillanti, riuniti in masserelle, p. f. 182-3° con imbrunimento e sviluppo non vivace di gas quando vengano scaldati rapidamente (quando si scaldano lentamente si depongono già a 178° ca.); alla luce solare diretta si resinificano rapidamente senza imbrunire.

Assicuratomi dalle proprietà delle diverse porzioni ottenute dalle sol. alcooliche come avevo a che fare con un'unica sostanza, la seccai per l'analisi a 100° per 15'.

trov. %: N 5,54.

per $C_{32}H_{28}O_6N_2$ calc. : 5,22.

[28] Am. 32, 398. Non ho potuto consultare però che il Chemich. Zentr. 1904, II, 1498.

Prodotti secondari dalle acque madri. Le madri eteree vennero sbattute a lungo con sol. conc. di carbonato sodico: la sol. sodica resa acida con ac. solforico cedette all'etere debole residuo, che in parte cristallizzò: una porzione asciugata su piastra porosa poi lavatà con benzolo fondeva a 110° ca., si scioglieva in acqua impartendole reaz. acida e scaldata su lamina di platino dava fumi irritantissimi. L'altra porzione ripresa con acqua ed ammoniaca, dopo filtrazione ed aver cacciato a caldo tutto l'eccesso di ammoniaca dette con cloruro ferrico precipitato rossiccio: si trattava con tutta probabilità di *acido benzoico*, quale venne riscontrato nella preparazione stessa, ma fatta in sol. cloroformica (vedi dopo).

Le madri eteree estratte c. s. vennero concentrate progressivamente e dettero due porzioni di prodotto cristallino (greggio gr. 0,1) che purificato da alcool si presentò in aghetti giallo chiaro, che si impastavano e fondevano in liq. torbido a 116° ca. chiarificandosi a 122°: presentavano lo stesso comportamento senza rammollire anche mescolati col *p.p. di-carbossietil azossibenzolo* puro, dimostrandosi in tutto identici ad esso.

Cacciato il solvente dalle madri eteree il residuo venne bollito con etere di petrolio: rimase indisciolto poco prodotto costituito da tracce dell'azossiderivato e da pochi cristallini aranciati in gruppi, meno solubili: lavati con etere su piastra porosa fusero a 203°. L'etere di petrolio concentrato dette per raffreddamento alcuni aghetti p. f. 114° poi decantato da essi per evaporazione un olio che si rapprese in cristalli: questi asciugati e lavati su piastra porosa con etere di petrolio ed alcool mostrarono tutti i caratteri di *tolano* inalterato.

Idrolisi del dinitrone sopradescritto (p. f. 182-3°)

Benzile, p.p. di-carbossietil-azossibenzolo e p.p. carbossiazossibenzolo.

Gr. 0,25 di sostanza vennero bolliti a ricadere per 1 h. 20′ con 5 cc. di alcool e 5 cc. di ac. solforico al 25 %: con ciò il prodotto era passato completamente in soluzione e se ne era separato un altro, che venne raccolto per filtrazione dopo raffreddamento. Dal filtrato cacciai l'alcool, ripresi il residuo con etere di petrolio a caldo filtrando ancor caldo: per concentrazione a piccolo volume ottenni gr. 0,05 di cristalli prismatici, di color giallo chiaro, brillanti, che purificati da etere presentarono tutti i caratteri del benzile (p. f. 97° anche in mescolanza con esso e senza rammollire, fornendone pure il caratteristico osazone).

Il prodotto rimasto indisciolto nella prima ebollizione era una mescolanza di due sostanze, che separai con benzolo bollente: la parte che rimaneva indisciolta a caldo e che ricristallizzava per raffreddamento consisteva in una polvere microcristallina di color giallo paglierino, che si decomponeva imbrunendo verso 270° senza fondere, arrossava la carta di tornasole inumidita con alcool. Confrontata col prodotto ottenuto bollendo nelle medesime condizioni con ac. solforico il p. p. di carbossietilazossibenzolo, resultò identica ad esso: si trattava quindi evidentemente di p.p.di-carbossi-azossibenzolo, che vien descritto con tali proprietà ([29]).

Evaporata poi la sol. benzolica separata da esso e riprendendo con poco etere a caldo, ottenni aghi gialli raggruppati e brillanti con tutti i caratteri più volte accennati del p.p. di-carbossietil-azossibenzolo.

Evidentemente la p.carbossietil-β.fenilidrossilammina, che si separava per idrolisi dal dinitrone si era ossidata in parte per la lunga ebollizione e reagendo col nitrosoderivato formatosi aveva dato origine al corrispondente azossicomposto.

Azione del p.nitroso-benzoato etilico sul tolano in soluzione cloroformica.

Benzile, p.p. di-carbossietil-azossibenzolo, acido benzoico, tolano inalterato.

Vennero disciolti a freddo nella quantità di cloroformio sufficiente gr. 0,45 di tolano e gr. 0,9 di nitrosoderivato (1 mol.: 2 mol. ca.) e si lasciò all'oscuro il recipiente ben tappato, a temperatura ordinaria (20° ca.); già il giorno seguente il liquido aveva colore più scuro tendente al bruno e dopo 4 giorni era rosso-bruno. Dopo 17 giorni evaporai completamente in capsula a temp. ordinaria e sciolsi il residuo con etere a caldo. Ne ottenni, anche per concentrazione, due porzioni cristalline (greggie gr. 0,55) p. f. 115° in liq. torbido che si chiarificava a 121°. Le loro madri eteree evaporate completamente dettero un residuo che venne bollito due volte con etere di petrolio: questo decantato per raffreddamento fornì cristalli assai solubili in etere a freddo e pochissimi cristallini brillanti meno sol. (probabilmente, poichè non potei neppur farne il p. f., tracce del dinitrone ottenuto in sol. acetica). Evaporando la sol. eterea decantata da essi e riprendendo con pochissimo

([29]) J. prakt. chem. [2], 50, 560 J. chem. soc. 73, 147, Ann. 326, 337.

alcool caldo ebbi per raffreddamento cristalli aghiformi giallo chiaro ed un po' d'olio. I cristalli purificati da etere di petrolio si presentarono con tutti i caratteri del *benzile*: prismi corti giallo chiaro, un po' rifrangenti p. f. 95°, anche in mescolanza col benzile, senza rammollire: a maggior conferma ne preparai l'osazone secondo le indicazioni sopra accennate e l'ottenni in tutto corrispondente alla descrizione della letteratura, col p. f. 229° con leggero sviluppo gassoso. Con altro poco dalle madri e di opportunamente separato da altre frazioni il benzile ottenuto pesava gr. 0,04: rendimento scarso in apparenza soltanto giacchè non era facile separare prodotto puro dalla mescolanza ottenuta da piccola quantità di sostanze di partenza, di cui una parte di tolano era rimasta inalterata, come dirò in seguito.

Il residuo dall'ebollizione sopradescritta con etere di petrolio era un po' d'olio con cristalli rosso-bruni e ripreso con etere a freddo non dette cristalli del dinitrone. Sbattei più volte con sol. conc. di carbonato sodico detta sol. eterea e la sol. acquosa acidificata ed estratta con etere fornì pochi cristalli incolori p. f. 120-1°, di reazione acida, che scaldati su lamina di platino davano fumi acri, eccitanti la tosse, e neutralizzati con ammoniaca precipitarono col percloruro di ferro fiocchi color carnicino: erano costituiti da *acido benzoico*.

Quanto al prodotto p. f. 115-121°, riunito a poco altro isolato in separazioni precedenti, nel disciogliorlo in etere a temp. ordinaria lasciò indietro cristallini brillanti ma ancora in così piccola quantità che non potei identificarli neppure pel p. f. col dinitrone ottenuto in sol. acetica.

Esso venne purificato poi da alcool fino a p. f. sensibilmente costante: si presentò allora in aghetti gialli che s'impastavano a 116° poi scaldando ancora colavano in liquido torbido, che diveniva limpido fra 122-123°. Questo comportamento è molto caratteristico e venne già descritto e studiato a causa delle singolari proprietà del liquido anisotropo, che si ottiene alla fusione (cristalli liquidi) appunto per il *p.p.-dicarbossietil-azossibenzolo* ([36]) col quale è da identificarsi il prodotto da me ottenuto: seccato per 24 h. su ac. solforico nel vuoto dette infatti all'analisi un resultato corrispondente a tale struttura.

trov. %: N 8,66.
per $C_{18}H_{18}O_5N_2$ calc. : 8,18.

Quanto al *tolano* inalterato ne pesai gr. 0,09; esso venne isolato dalla porzione oleosa, ottenuta nelle laboriose separazioni cui ho accennato, riprendendola con etere di petrolio che lo scioglie meglio che

([36]) Ann. 326, 334.

non gli altri prodotti ottenendo da queste le caratteristiche scaglie col p. f. 64°, anche in mescolanza col tolano senza rammollimento, e che ne presentavano tutti gli altri caratteri.

Azione del p.nitroso-benzoato etilico sul safrolo.

Etere N-p.-carbossietil-fenilico della piperonilacroleinossima.

Si unirono in 10 cc. di etere gr. 0,81 del nitrosoderivato (3 mol.) con gr. 0,27 di safrolo (un po' più di 1 mol.): il nitrosocomposto passò in buona parte in soluzione con color verde e tutto venne lasciato a sè al buio e ben tappato alla temp. ordinaria (25° circa). Già dopo 4 ore circa notai aderenti alle pareti dei cristallini aranciati: dopo 3 giorni il nitroderisovato era scomparso, il liq. era però ancor verde ed erano aumentati i cristalli c. s. Dopo 11 giorni giudicai dal color giallo del liquido terminata la reazione ed avendo ottenuta una mescolanza di cristalli alcuni aranciati altri giallo chiaro aggiunsi etere e bollì a ricadere fino a completa soluzione degli ultimi: dopo raffreddamento raccolsi su filtro grammi 0,27 del prodotto meno solubile assai puro. Questo per cristallizzazione da alcool bollente si separava a caldo in cristalli tozzi minuti, di color aranciato, con riflessi particolari, rifrangenti; a freddo in aghetti minutissimi del medesimo colore: mi assicurai però che tanto la parte che rimaneva dapprima indisciolta all'ebollizione in alcool, quanto queste porzioni, che si separavano per raffreddamento, erano costituite da un'unica sostanza. Essa è poco solubile in alcool, anche a caldo, e purificata per l'analisi da esso, ha p. dee. 197–8° con leggero imbrunimento e sviluppo gassoso: alla luce solare diretta resinifica assai rapidamente svolgendo odore simile al piperonalio. Seccata a 100° per 20' dette:

trov. %: N 4,60.

per $C_{19}H_{17}O_5N$ calc. : 4,13.

Dalle prime madri eteree per concentrazione ottenni alcuni decigrammi di una sostanza che purificata da alcool si presentò in aghetti di color giallo paglia che si impastavano a 116–7° colando in liquido torbido, che si chiarificava fra 122–3°, proprietà che assieme alle altre la caratterizzarono per il p.p.dicarbossietil-azossibenzolo: infatti anche mescolate con un campione di questo, già analizzato (vedi sopra) fondeva c. s. senza rammollire.

AZIONE DELLA P.CARBOSSIETIL-FENIL-β-IDROSSILAMMINA SUL PIPERONALIO.

Etere N-p.carbossietilfenilico della piperonalossima.

Preparai la β-idrossilammina secondo le indicazioni di F. J. Alway e R. M. Pinkney (loc. sopra cit.) per l'azione cioè di polvere di zinco e di ac. acetico in sol. alcoolica sul p.nitrobenzoato etilico (gr. 1,25). Completata la riduzione filtrai la mescolanza ottenuta, aggiungendo al filtrato l'alcool con cui lavai i cristalli rimasti su filtro, che resultarono costituiti da acetato di zinco. Senza isolare la β-idrossilammina aggiunsi al liquido gr. 0,9 di piperonalio e lasciai quindi a sè la mescolanza all'oscuro a temp. ordinaria fino al giorno di poi.

Si separarono così scagliette giallo-paglia che gregge fondevano a 143° con rammollimento. Nelle madri concentrate rimase un po' di acetato di zinco, un'altra piccola quantità della sost. descritta e cristalli probabilmente di p.p.dicarbossietil-azossibenzolo. Anche la sost. p. f. 143° purificata da alcool con un po' di nero animale dette cristalli c. s. in mescolanza con aghi aranciati (anche questi ultimi probabilmente di azossiderivato). Per separarli cacciai tutto il solvente e sciolsi in benzolo caldo dal quale si separarono per raffreddamento minuti cristalli piatti di color giallo paglia con p. f. netto a 146° circa (gr. 0,77). Ricristallizzati da alcool si presentarono in scagliette giallo paglia che fusero alla medesima temp. (esattamente a 145°,5), come i cristalli ottenuti concentrandone le madri. Assicuratomi così che il prodotto era unico e puro, lo seccai a 100° per 10' e ne determinai l'azoto.

trov. %: N 4,73.

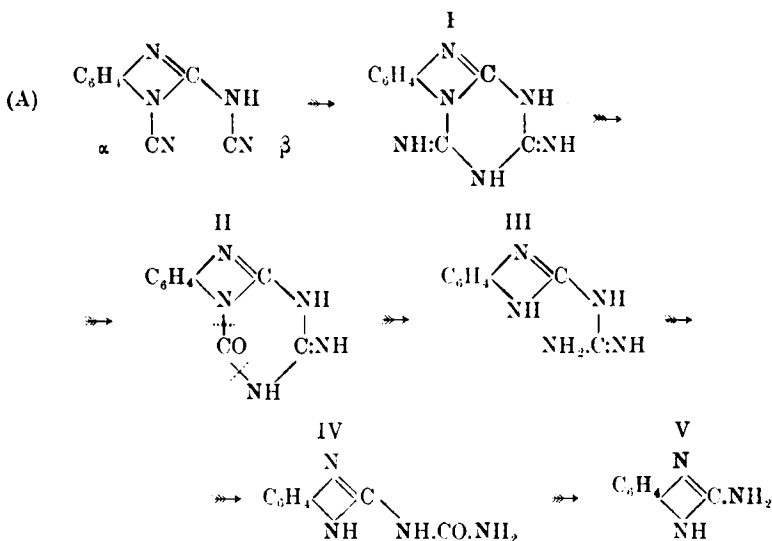
per $C_{17}H_{15}O_5N$ calc. : 4,47.

La sostanza esposta alla luce solare diretta si resinifica rapidamente svolgendo odore di piperonalio.

Firenze. — Laboratorio di chimica farmac. del R. Istituto di Studi Superiori. Gennaio 1924.

PELLIZZARI G. — Azione degli alogenuri di cianogeno sulla fenilidrazina. - o-fenilentioammelina (Nota IX).

In un precedente lavoro [1] ho dimostrato che la o-fenilen-α-β-dicianguanidina addiziona una molecola di ammoniaca per dare la o-fenilenmelamina I, la quale con acido cloridrico a caldo si trasforma in o-fenilenammelina II. Quest'ultima sostanza mentre si mostra molto resistente ad una ulteriore azione idrolizzante dell'acido cloridrico si decompone assai profondamente per ebollizione in soluzione di idrato sodico, eliminando anidride carbonica per rottura dell'anello melaminico e dà la o-fenilenbiguanide III che per ulteriore idrolisi passa in o-fenilenguanilurea IV e infine in o-fenilenguanidina V:

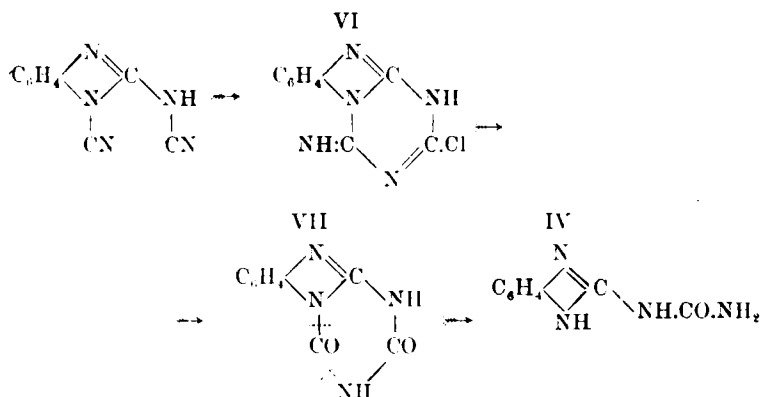
(A) $C_6H_4\langle N \rangle$C—NH (α CN, CN β) → I: $C_6H_4\langle N \rangle$C—NH, NH:C—NH—C:NH → II: $C_6H_4\langle N \rangle$C—NH, CO—NH—C:NH → III: $C_6H_4\langle N, NH \rangle$C—NH—$NH_2$.C:NH → IV: $C_6H_4\langle N, NH \rangle$C—NH.CO.$NH_2$ → V: $C_6H_4\langle N, NH \rangle$C.$NH_2$

La fenilendicianguanidina può addizionare invece dell'ammoniaca le amine primarie: le isomelamine che ne risultano, trattate cogli stessi agenti idrolizzanti si comportano in un modo simile e cioè trat-

(1) Questa Gazzetta, 51, I, 89.

tate a caldo coll'acido cloridrido si trasformano nelle corrispondenti isoammeline ossia il carbimidile NH:C— corrispondente al cianogeno α si trasforma facilmente in carbonile, mentre l'altro in posizione corrispondente al cianogeno β rimane inalterato. Queste ammeline poi colla potassa subiscono pure la rottura del nucleo con eliminazione di anidride carbonica e danno le relative biguanidi.

In un altro lavoro ([2]) ho pure dimostrato che la o-fenilen-α-β-dicianguanidina addiziona anche una molecola di acido cloridrico formando il cloruro di fenilenammelile VI e questo per azione dell'acido cloridrico passa nell'acido fenilenmelanurico VII ([3]) che poi colla potassa subisce la solita scissione e forma la fenilenguanilurea IV:

$$C_6H_4\langle N, N(CN) \rangle C—NH(CN) \rightarrow \overset{VI}{C_6H_4\langle N, N \rangle C—NH—C.Cl{=}N—C(:NH)—N} \rightarrow$$

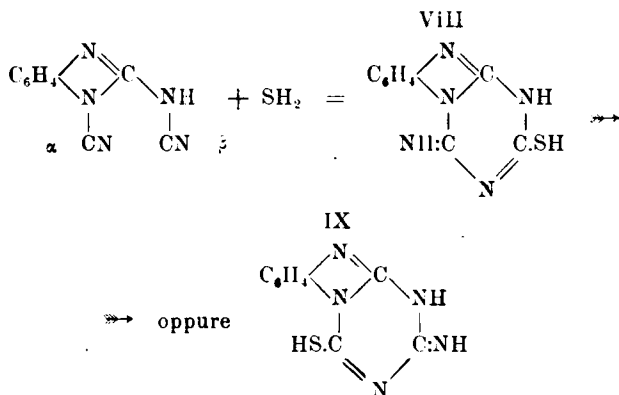
$$\rightarrow \overset{VII}{C_6H_4\langle N, N \rangle C—NH—CO—NH—CO—N} \rightarrow \overset{IV}{C_6H_4\langle N, NH \rangle C—NH.CO.NH_2}$$

Il cloruro di fenilenammelile reagisce facilmente colle ammine per dare delle *eso* fenilenalchilmelamine ([4]) che hanno cioè l'alchile legato ad un azoto fuori del nucleo ed anche questi composti per azione dell'acido cloridrico subiscono un identico processo d'idrolisi e cioè il carbimidile corrispondente alla posizione α passa in carbonile e l'ammelina che ne resulta per ebollizione in soluzione potassica perde anidride carbonica e dà la fenilenalchilbiguanide corrispondente.

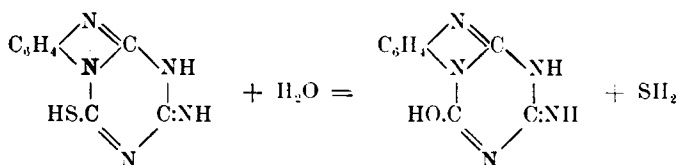
Nella presente nota mi occupo del prodotto di addizione della o-fenilen-α-β-dicianguanidina con una molecola di idrogeno solforato:

([2]) Questa Gazzetta, **52**, I, 199. ([3]) Ho scritto la formula nella forma carbonilica piuttosto che in quella ossidrilica, perchè è più evidente il passaggio alla fenilenguanilurea: ma s'intende che tanto per l'acido fenilenmelanurico come per le altre sostanze di questo gruppo si possono scrivere anche le formule tautomeriche.
([4]) Questa Gazzetta **54**, I, 177.

anche in questo si ha la chiusura del nucleo esagonale melaminico secondo una delle due seguenti formule :

```
                                               VIII
         N                                       N
 C6H4 <     >C                           C6H4 <     >C
         N      \NH   + SH2   =                  N      \NH
         |        |                              |        |          →→
     α  CN       CN  β                         NH:C      C.SH
                                                   \    //
                                                      N

                               IX
                                N
                        C6H4 <     >C
                                N      \NH
   →→  oppure                   |        |
                             HS.C       C:NH
                                  \\   /
                                    N
```

Il composto solforato formatosi mostra cogli agenti idrolizzanti un comportamento che risponde alla formula IX. Infatti bollito con acido cloridrico anche concentrato e per lungo tempo, rimane inalterato, quindi per analogia coi composti aflini già studiati si deve ritenere che il carbimidile si deve trovare in posizione β e non in quella α altrimenti si sarebbe trasformato in carbonile. Per ebollizione in soluzione alcalina il composto perde idrogeno solforato e si trasforma nella o-fenilenammelina identica a quella ch'io ottenni per azione dell'acido cloridrico sulla fenilenmelamina (l. c.). Nel caso presente la formazione di tale sostanza di costituzione già nota non può venir espressa che col seguente schema [5]:

```
          N                                   N
  C6H4 <     >C                       C6H4 <     >C
          N      \NH                          N      \NH
          |        |      + H2O =             |        |       + SH2
        HS.C      C:NH                      HO.C      C:NH
             \\   /                              \\   /
               N                                   N
```

[5] In questo necessariamente occorre rappresentare il composto solforato colla formula IX, giacchè da questa per sostituzione del solfidrile coll'ossidrile è evidente il passaggio alla fenilenammelina. Quest'ultima sostanza viene così ad essere rappresentata colla formula ossidrilica mentre nello schema (A) è rappresentata dalla formula tautomera carbonilica. S'intende che anche il composto solforato può rappresentarsi colla formula tiocarbonilica oltre che solfidrilica.

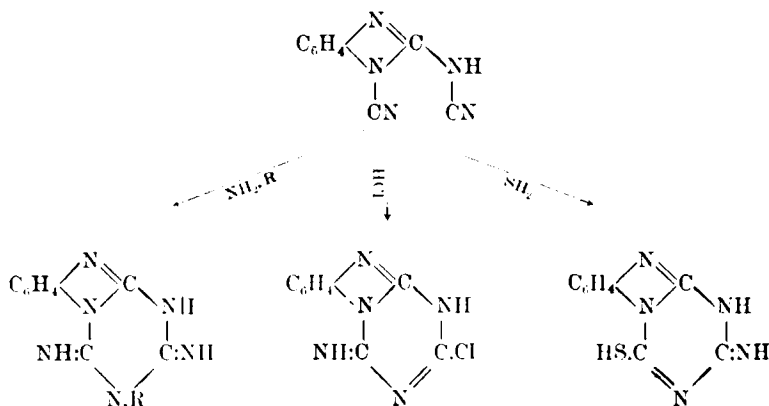
Insieme alla fenilenammelina si trovarono i prodotti di demolizione di questa sostanza secondo lo schema (A) e cioè la fenilenbiguanide III e la fenilenguanilurea IV.

Anche se non si fosse trovata la fenilenammelina o che si avessero dei dubbi sulla sua identificazione non avendo essa un punto di fusione, basterebbe l'aver trovato la fenilenbiguanide di costituzione ben sicura e molto facilmente identificabile per dimostrare che il prodotto solforato, che chiamerò o-fenilentioammelina, da cui in questo caso si origina deve avere la costituzione espressa dalla formula IX escludendo la VIII.

Riassumendo quindi i resultati esposti in questa nota e nelle altre due precedenti resulta che la o-fenilen-α-β-dicianguanidina addizionando una molecola di una amina primaria, di acido cloridrico o di acido solfidrico conduce sempre alla chiusura di un nucleo melaminico o di suoi derivati, ma con meccanismo un po' differente nei tre casi. Quando addiziona una amina primaria il nucleo melaminico si chiude coll'atomo di azoto della stessa amina per modo che l'alchile rimane legato direttamente al nucleo formando un derivato isomelaminico. Coll'acido cloridrico e coll'acido solfidrico il nucleo si chiude necessariamente collo azoto di uno dei due gruppi cianogeno α o β e l'altro atomo di azoto forma il gruppo carbimidile, ma la differenza nei due casi è che il cloro si fissa nella posizione corrispondente al cianogeno β e il solfidrile si fissa invece nella posizione α. Il derivato clorurato reagisce facilmente colle amine e si ottengono così dei derivati melaminici *exo* che hanno cioè l'alchile legato a un azoto fuori del nucleo. Il prodotto solforato non reagisce colle amine.

```
                         N
               C6H4 <        >C
                         N        NH
                         |        |
                         CN       CN

        NH2R              HCl              SH2
     ↙                     ↓                  ↘

      N                     N                     N
C6H4<    >C          C6H4<    >C           C6H4<    >C
      N     NH              N     NH              N     NH
      |     |               |     |               |     |
   NH:C     C:NH         NH:C     C.Cl          HS.C    C:NH
       \   /                 \  //                 \\  /
        N.R                    N                     N
```

o-Fenilentioammelina (formula IX).

Gr. 5 di fenilendicianguanidina messi in una capsula insieme a 50 cc. di solfidrato ammonico e 75 cc. di acqua si sciolsero a freddo agitando con un pestello; si filtrò un po' di impurezze rimaste indisciolte e la soluzione limpida lasciata a sè dopo poco cominciò a deporre il nuovo prodotto in aggregati cristallini bianchi duri che si raccolsero dopo 24 ore e pesavano gr. 4,2. Dalle acque madri si ricavò ancora un po' di prodotto diluendo o anche scacciando un po' di solfidrato ammonico con una corrente d'aria. Il prodotto fu ben lavato prima a freddo eppoi a caldo con acqua, seccato alla stufa ed analizzato; la determinazione dello solfo fu fatta ossidando la sostanza sospesa nell'acido nitrico concentrato nell'apparecchio Gasperini.

trov. %: C 49,17; H 3,40; N 32,60; S 15,19.
per $C_9H_7N_5S$ calc. : 49.30; 3,22; 32,25; 14,74.

La fenilentioammelina scaldata fino a 300° non fonde ma si decompone a più alta temperatura sulla lamina di platino; è insolubile nell'acqua e anche nei comuni solventi organici. Ha funzione di acido poco marcata perchè si scioglie malamente nell'ammoniaca ma si scioglie bene nell'idrato sodico o potassico a freddo e precipita inalterata cogli acidi. Non si scioglie nell'acido cloridrico o solforico diluiti e non si altera neppure se si fa bollire anche prolungatamente in sospensione in tali liquidi acidi anche discretamente concentrati. In soluzione ammoniacale con nitrato d'argento anche a caldo non dà solfuro d'argento, ma questo si forma quando si aggiunga potassa e si scaldi.

Azione degli idrati alcalini sulla fenilentioammelina.

Gr. 5 di fenilentioammelina si sciolsero in 50 cc. di idrato sodico al 20% e 100 cc. di acqua e la soluzione fu fatta bollire a ricadere per due ore quindi si filtrò per togliere un po' di pulviscolo scuro e la soluzione limpida per concentrazione dette un prodotto cristallino in belle lamine lucenti che purificate dall'acqua fondevano a 245° con decomposizione. Questa sostanza fu riconosciuta per la o-fenilenbiguanide per i suoi caratteri di solubilità, per la reazione alcalina al tornasole e per i suoi composti più caratteristici come il sale cobaltico in cristalli rossi e il nitrato acido che fonde con repentina decomposizione

verso 178°, nonchè per la sua trasformazione in fenilencianguanidina per mezzo dell'acido nitroso.

La soluzione alcalina dalla quale si era separata la fenilenbiguanide fu leggermente acidificata con acido cloridrico e con sviluppo di anidride carbonica e idrogeno solforato precipitò un prodotto polverulento bianco costituito principalmente di fenilenammelina insieme a poco prodotto inalterato. La separazione fu fatta trattando a caldo questo precipitato con 160 cc. di acqua e 40 cc. di acido cloridrico concentrato: così la fenilenammelina trasformata in cloridrato per la massima parte passò a caldo in soluzione e il cloridrato si separò per raffreddamento dalla soluzione filtrata in piccoli cristalli aghiformi. Colle acque madri si fece una seconda estrazione sulla parte rimasta indisciolta e così rimase il prodotto solforato che è insolubile. Col carbonato ammonico si liberò la fenilenammelina dal cloridrato ottenuto che fu purificata sciogliendola a caldo in molta acqua ammoniacale da cui poi si separa in croste cristalline scacciando a caldo lentamente la ammoniaca. Essa fu identificata oltre che dai caratteri di solubilità, dalle infusibilità a 300°, dal suo cloridrato e dal sale potassico che a giusta concentrazione si separa come una gelatina trasparente. Una determinazione di azoto confermò la sua composizione.

trov. %: N 34,90.

per $C_9H_7N_5O$ calc. : 34,82.

Le acque madri leggermente acidulate dalle quali si era separata la fenilenammelina insieme a un po' di prodotto solforato inalterato furono alcanilizzate con carbonato sodico e tirate a secco. Da questo residuo costituito principalmente da sali inorganici estraendo con alcool si ebbe un po' di fenilenguanilurea, la quale evidentemente proveniva da un po' di fenilenbiguanide che, come ho già dimostrato in un lavoro precedente, sotto l'azione della soda si trasforma in tale sostanza.

Firenze. - Laboratorio di chim. farm. dell'Istit. Superiore. Gennaio 1924.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1924 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo le abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero del volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897). Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume. Es.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo.

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

	trov. %:	C 71.42	H 4,77	N 20.00;
per $C_{25}H_{20}ON_6$ calc.	:	71.20	4.85	20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Analyst . . . . – The Analyst.
Ann. . . . . – Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim. . . . . – Annales de Chimie.
Ann. chim. anal. chim. appl. . . . – Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
Ann. chim. applicata . . . . . . – Annali di Chimica applicata.
Ann. fals. . . . . – Annales des falsifications.
Arch. farm. sper. . . . . – Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm. . . . . – Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei . . . . – Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci. . . . – Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
Ber. . . . . – Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges. . . . . – Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z. . . . . – Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim. . . . . – Bulletin de la Société chimique de France.
Bull. soc. chim. Belg. . . . . . – Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania . . . . . – Buletinul societàlei de chimie din Romania.
Chem. News . . . . – Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr. . . . . – Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg. . . . . – Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie . . . . . . – Chimie & Industrie.
Compt. rend. . . . . – Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
Elektrochem. Z. . . . . – Elektrochemische Zeitschrift.
Gazz. chim. ital. . . . . – Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata . . . . – Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta . . . . . . – Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. – Iron and Steel Institute. Carnegie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc. . . . . – Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc. . . . . – Journal of the Chemical Society (London).
J. chim. phys. . . . . – Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg. . . . . – Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem. . . . . – Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind. . . . . . . – Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z. . . . . – Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh . . . . – Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient. . . . . – Moniteur scientifique.
Pharm. Post . . . . – Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg. . . . . – Pharmaceutische Zeitung.
Radium. . . . . – Radium.
Rec. trav. chim. . . . . – Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim. . . . . – Revue des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei . . . . . . – Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital. . . . . . – Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem. . . . . – Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem. . . . . – Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem. . . . . – Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem . . . . – Zeitschrift für physiologischenchemie.

ANNO LIV. LUGLIO 1924 Fasc. VII.

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Panizzon G. — Ricerche sulla sintesi del 2-nitro-1-4 naftochinone. (15-VI-924).

Tacchini G. — Analisi termica del sistema fluoruro di litio fluoruro di argento. (15-VI-924).

BONINO O. B. — Studi di spettrochimica nell'ultrarosso. — IV. Sulla forma delle bande di assorbimento dei liquidi nello spettro ultrarosso di vibrazione.

Sulla costituzione e sulla forma delle bande spettrali, sia di emissione che di assorbimento in questi ultimi anni si sono avuti studi assai eleganti [1] sia sotto il punto di vista fisico che fisico-chimico.

Per ciò che riguarda gli spettri di assorbimento, le ricerche degli AA. si sono rivolte specialmente agli spettri dei gas sui quali più precise ricerche sperimentali avevano meglio arricchito la serie dei fatti conosciuti e da cui riuscivano più facili e diretti i collegamenti colla teoria generale dello stato gassoso.

Queste ricerche tendono a spiegare la forma della banda spettrale di un gas nell'ultrarosso attribuendo alla molecola, o alla parte di molecola impegnata nel fenomeno, due sorta di movimenti: uno di vibrazione ed uno di rotazione in modo che la frequenza della radiazione assorbita viene ad essere definita dalla variazione contemporanea. per quanti. dell'energia di vibrazione e di rotazione.

Analoghe ricerche per ciò che riguarda gli spettri dei liquidi sono assai più rare data la complessità del problema in questo caso e le difficoltà non lievi che ne scaturiscono. Vi sono, ciò non di meno. degli studi, anche relativamente recenti, fondati però ancora sulla base delle relazioni dedotte dalla teoria elettromagnetica ed elettronica con lo scopo di giungere alla determinazione per via spettroscopica delle costanti che figurano nelle classiche relazioni di Ketteler-Helmoltz o che se ne possono dedurre e di constatare poi quali rapporti esistano tra quei valori e le proprietà chimiche della sostanza in esame. È nota però l'incertezza di tali ricerche specialmente sotto il punto di vista teorico ormai sorpassato.

Il complesso di tutti i dati sperimentali pubblicati, specialmente nelle parti dello spettro a forte lunghezza d'onda, mostra come la forma

(1) *Fortrat*, Thèse Paris (1914); *Heurlinger*, Phys. Zeits., **20**, 188 (1919); *Lenz*, Verh. d. D. Phys. Ges., **13**, 632 (1919); *Kratzer*, Z. Phys., **3**, 289 (1920); *Hettner*, Z. Phys., **1**, 351 (1920); *Laski*, Phys. Zeits., **20**, 269 (1919); *Kemble*, Phys. Review, **15**, 95 (1920); *Sommerfeld*, Atombau und Spektrallinien. Trad. francese T. II, 493 e **716**, compl. 17; *L. Brillouin*, La Théorie des quanta, Soc. du Journ. de Phys. 100 Paris, (1922).

della banda di assorbimento di un liquido varii per uno stesso composto per effetto di tutte quelle azioni che portano ad alterare la distanza media delle molecole assorbenti. Caratteristico p. es. il fatto [2] che curve di assorbimento di un composto puro siano rappresentabili con le relazioni di Ketteler-Helmoltz, mentre le stesse curve per il composto in soluzione non lo sono più. Così pure qualche lavoro sperimentale [3] ha già messo in rilievo la variazione della forma della banda di assorbimento di un composto in soluzione col variare della concentrazione nonchè le differenze tra quella del composto liquido puro e quella del composto in soluzione. Questi fatti finora sono stati poco studiati sistematicamente e quantitativamente; essi ci possono però far supporre che per la forma della banda di assorbimento nello spettro ultrarosso di vibrazione abbiano influenza le azioni reciproche che nel liquido verosimilmente si esercitano secondo leggi statistiche tra molecola e molecola (legami intermolecolari) e le cui misure sperimentali, sino ad oggi, non ci hanno dato che dei complessivi valori di media.

Stark diversi anni addietro, svolgendo la sua nota teoria [4], si era già soffermato su queste azioni intermolecolari. Egli considera che le molecole di un composto nello stato liquido siano in reciproca dipendenza. Più precisamente ciascun atomo chimicamente legato eserciterebbe, nello stato liquido, ancora delle azioni di legame sugli atomi vicini sia della stessa molecola sia di molecole vicine.

Questi legami non solo sarebbero variabili col tempo e disordinati (ungeordnet und zeitlich wechselnd) [5] come funzioni della reciproca posizione e del movimento in seno al liquido delle molecole a cui l'atomo appartiene, ma sarebbero altresì dipendenti dalla natura della molecola a cui l'atomo è legato e dalla natura delle molecole o degli atomi vicini.

Stark, in base alle ipotesi assai semplici della sua teoria sul legame chimico, metteva appunto per il primo in relazione questa forma di legami « intermolecolari » con la struttura degli spettri a fortissima lunghezza d'onda. Non v'è però nella sua opera accenno a considerare l'influenza degli stessi sulla forma delle bande di assorbimento dei liquidi nell'ultrarosso di vibrazione.

(2) Phys. Zeits., **14**, 519 (1913). (3) V. per es. Phys. Zeits., 200 (1913): 447 (1914); *Grantham*, Phys. Review, **18**, 5, 639 (1921). *Hulbert* e *Hutchinson*, Carnegie Instit. of Washington publ. nr., 260 (1918). Vedi pure una mia nota sull'argomento in questa Gazzetta, **53**, S 583. (4) *Stark*, Prinzipien der Atomdynamik II, Bd. 126. (5) Idem. 125.

Una trattazione teorica completa e rigorosa di questo problema porterebbe a difficoltà non indifferenti anche per il fatto che i dati sperimentali in questo campo sono ancora assai pochi e lasciano molte incertezze nel porre le ipotesi necessarie. Nelle pagine che seguono ho cercato pur tuttavia sulla base della teoria di Bohr-Sommerfeld se era possibile esprimere, con una trattazione per ora solo schematica e particolare, questa dipendenza tra la forma della banda di assorbimento di un liquido nello spettro ultrarosso di vibrazione ed il variare delle azioni intermolecolari esercitate dal sistema atomico al quale, considerato come un oscillatore, è imputabile l'assorbimento.

Supporrò quindi, per semplicità, che l'oscillatore lineare, a cui è da attribuirsi la banda ultrarossa di assorbimento considerata, sia un oscillatore armonico formato per esempio da un atomo di idrogeno di un idrocarburo liquido che oscilla attorno alla sua posizione di equilibrio determinata dalle condizioni del legame con il rispettivo atomo di carbonio. Faccio astrazione per il momento da ogni altra forza esterna che agisca sull'atomo stesso. Sia 0 questo punto di equilibrio in cui faremo coincidere l'origine di un sistema di assi cartesiani (x, y, z) di cui la direzione delle x rappresenti quella su cui avviene la vibrazione dell'atomo. L'equazione del movimento dell'oscillatore sarà:

$$(1) \qquad m\ddot{x} = -mk^2x$$

dove k è una costante e m la massa dell'atomo vibrante.

L'integrale di fase [6] relativo a questo sistema (un grado di libertà) sarà:

$$(2) \qquad J = \int p\,dx = \pi a^2 mk = nh \quad [7]$$

dove p è la quantità di movimento, a l'ampiezza del moto, n un numero quantico e h la costante Planck.

L'energia totale dell'oscillatore sarà:

$$W_0 = \frac{1}{2} a^2k^2m$$

Se indichiamo con ν_0 la frequenza della radiazione assorbita:

[6] V. per es. *Sommerfeld*. op. cit., I, 243. [7] Non possedendo la tipografia il simbolo di integrale di fase mi limito ad indicare lo stesso col semplice segno di integrale.

$$(3) \qquad \frac{W_0}{\gamma_0} = nh = \pi a^2 mk.$$

In un liquido, come si è visto, si dovranno però supporre applicate all'atomo considerato delle altre forze in corrispondenza dei legami intermolecolari. Considero la risultante all'istante t e la indico con mR supponendola inoltre indipendente da x ma agente nella direzione delle x in senso contrario alla forza di legame (per es. nel nostro caso: dell'atomo di idrogeno rispetto all'atomo di carbonio). L'equazione del movimento sarà:

$$(4) \qquad m\ddot{x} = -mk^2x + mR$$

La posizione di equilibrio del punto materiale non sarà più a $x = o$ ma, come facilmente si vede, si sposterà sull'asse delle x ad una ascissa:

$$x = \frac{R}{k^2}.$$

Dato che si è autorizzati a supporre che il rapporto $\frac{R}{k^2}$ sia sempre assai piccolo (come del resto è piccolo per es. un calore di soluzione rispetto ad un calore di formazione) si sarà pure autorizzati a pensare che per la trasformazione $O \rightarrow R$ la struttura del legame $H \leftrightarrow C$ sia sempre tale per cui si possa ritenere $k =$ cost. Se si pone nel punto:

$$x = \frac{R}{k^2}; \; y = o; \; z = o.$$

l'origine di un nuovo sistema di assi coordinati (X, Y, Z) si vede che, rispetto a questo, l'equazione del moto del punto materiale è invariante:

$$(5) \qquad X = x - \frac{R}{k^2}; \; Y = y; \; Z = z.$$

$$m\ddot{x} = m\ddot{X}$$

$$-k^2x = -k^2\left(X + \frac{R}{k^2}\right)$$

per cui:

$$(6) \qquad m\ddot{X} = -mk^2X.$$

La legge del moto cioè è ancora quella espressa dalla (1).

La trasformazione del sistema consiste, dunque, nella variazione di un parametro che era costante nelle condizioni iniziali del sistema stesso. Tale parametro (che indicheremo con ξ) è la coordinata x dell'origine del sistema di assi X, Y, Z.

Rispetto a tale trasformazione credo si verifichino le condizioni necessarie e sufficienti per poter considerare l'integrale di fase (v. equazione 2) come un invariante adiabatico (*). Le condizioni invero per poter applicare ad un sistema le conseguenze della ipotesi adiabatica sono:

a) che il procedimento sia reversibile o abbastanza lento, rispetto alle fasi del movimento.

Condizione che facilmente si può ritenere soddisfatta.

b) che l'azione si eserciti su dei parametri che siano costanti nel movimento iniziale.

E come si è detto l'unico parametro variabile è ξ ed è costante nel moto iniziale (eq. 1).

c) che l'azione sia assolutamente disordinata rispetto alle fasi del movimento.

Pure a tale condizione soddisfa l'azione dal parametro ξ il quale è una funzione di R la cui variazione come dice Stark si può considerare come « ungeordnet und zeitlich wechselnd ».

Essendo soddisfatte quindi le tre condizioni necessarie e sufficienti su esposte potremo affermare che J è un invariante adiabatico rispetto alle trasformazioni del sistema dipendenti solo dal parametro ξ.

Si avrà allora:

$$\int p_x \, dx = J = \int P_x \, dX = \pi m a^2 k = nh = \text{cost.}$$

Calcoliamo l'energia totale dell'oscillatore in queste nuove condizioni:

$$W_{R\,totale} = W_{R\,cinetica} + W_{R\,potenziale}$$

$$W_{R\,cin.} = \frac{1}{2} m a^2 k^2 - \frac{1}{2} m k^2 X^2.$$

$$W_{R\,pot.} = \int_x^0 - m k^2 x \, dx = \int_{\frac{R}{k^2}}^0 - m k^2 x \, dx + \int_x^{\frac{R}{k^2}} - m k^2 x \, dx$$

(*) V. *Ehrenfest*, An. der Phys., **51**, 327 (1916). V. pure in *Sommerfeld*, op. cit., **1**, 374.

e per le (5) e (6):

$$W_{R\,pot.} = \int_{\frac{R}{k^2}}^{o} - mk^2xdx + \int_{X}^{o} - mk^2XdX = \frac{1}{2}\frac{R^2m}{k^2} + \frac{1}{2}mk^2X^2$$

per cui:

$$W_{R\,totale} = \frac{1}{2}mk^2a^2 + \frac{1}{2}m\frac{R^2}{k^2} = W_o + \frac{1}{2}m\frac{R^2}{k^2}. \quad (7)$$

Nella teoria dei quanti si giunge al risultato che il piano di fase dell'oscillatore lineare è diviso secondo dei quanti di energia (v. per es. in Sommerfeld op. cit. trad. franc., pag. 246).

Consideriamo il nostro oscillatore supponendolo per ora libero da qualsiasi legame intermolecolare.

Per ciò che si è detto la sua energia varierà per quanti al variare di un numero quantico n. in modo che al variare di esso l'oscillatore assumerà valori di energia che sono multipli interi di

$$\frac{W_o}{n}$$

Cioè, dato che ad ogni valore di W_{on} corrisponde una traiettoria nel piano di fase si dirà che ad ogni variazione del numero quantico n il punto figurativo dell'oscillatore nel piano di fase passerà da una traiettoria alla traiettoria corrispondente alla quantità di energia relativa al nuovo valore del numero n.

Se ξ è nullo la differenza di energia totale tra le due traiettorie corrispondenti ad una trasformazione, che per il principio di corrispondenza nel caso dell'assorbimento sarà:

$$n \longrightarrow n + 1$$

verrà ad essere:

$$\frac{W_o}{n}(n+1) - \frac{W_o}{n}n = \frac{W_o}{n}$$

e la frequenza della radiazione assorbita per la condizione di Bohr:

$$\nu_o = \frac{W_o}{nh}.$$

Supponiamo invece che dopo la trasformazione che ha portato ad n il numero quantico, il parametro ξ abbia subito una variazione da $\xi = o$ a $\xi = \xi_R$ e corrispondentemente l'energia totale sia passata adiabaticamente da W_{on} a $W_{on} + \Delta W_R$ indicando:

$$(8) \qquad \Delta W_R = \frac{1}{2} m \frac{R^2}{k^2}.$$

Se la molecola nel suo cammino disordinato in seno al liquido urta a questo punto con un'altra molecola, potrà aversi in quest'urto una variazione di energia dell'oscillatore legato alla molecola stessa e, cioè, nel caso dell'assorbimento una variazione del numero quantico da n a $n + 1$. Ma all'istante dell'urto verrà a modificarsi bruscamente anche la risultante dei legami intermolecolari. In una prima approssimazione si potrà supporre che questa risultante al momento dell'urto passi per un punto nullo. Allora l'energia potenziale ΔW_R si trasformerà in energia di vibrazione dell'oscillatore corrispondentemente al brusco passaggio del parametro ξ dal valore ξ_R a zero. L'oscillatore per passare quindi dallo stato definito dal numero quantico n a quello definito dal numero quantico $n + 1$ non dovrà più assorbire dell'esterno nello stesso istante una quantità di energia:

$$\frac{W_o}{n}$$

bensì una quantità:

$$\frac{W_o}{n} - \Delta W_R.$$

Tale energia verrà assorbita sotto forma di una radiazione la cui frequenza ν_R in virtù della condizione di Bohr sarà data dalla relazione:

$$h\nu_R = \frac{W_o}{n} - \frac{1}{2} m \frac{R^2}{k^2}$$

e cioè:

$$(9)\qquad \nu_R = \frac{W_o}{nh} - \frac{mR^2}{2hk^2} = \nu_o - \frac{\Delta W_R}{h}\,.$$

I valori che successivamente può assumere ΔW_R sono (come ben si comprende dalle ipotesi poste) positivi e possono oscillare praticamente entro certi limiti definiti dall'equilibrio statistico che è funzione delle proprietà fisico-chimiche del sistema a cui l'oscillatore appartiene.

Ciascuno di questi valori assunto da ΔW_R si può quindi considerare come la somma di una serie di variabili casuali (mR infatti si definì come una risultante delle azioni delle molecole circonvicine sul l'oscillatore studiato). Consideriamone il valore medio che indico con $\overline{\Delta W_R}$ e si ponga: $\Delta W_R - \overline{\Delta W_R} = \Delta W_{dR}$ (*).

Per la (9) si avrà:

$$\nu_R = \nu_o - \frac{\overline{\Delta W_R}}{h} - \frac{\Delta W_{dR}}{h}\,.$$

ΔW_{dR}, dato che, come si è detto, ΔW_R può oscillare praticamente entro certi limiti attorno al proprio valor medio $\overline{\Delta W_R}$, potrà avere segno diverso. Ora ponendo:

$$\nu_o - \frac{\overline{\Delta W_R}}{h} = \nu_m\,;$$

$$(10)\qquad \nu_R = \nu_m - \frac{\Delta W_{dR}}{h}\,.$$

Di qui la possibilità di assorbimento in una certa zona dello spettro attorno ad una frequenza ν_m, ovverosia la possibilità di una *banda* di assorbimento.

Come conseguenza di quanto sopra si prospetta quindi la possibilità di studiare sperimentalmente le proprietà chimico fisiche dello stato liquido sotto un punto di vista affatto nuovo.

E la conferma di questo permetterebbe una penetrazione più delicata e profonda dei fenomeni del detto stato poichè porterebbe la sua

(*) Come ben è evidente qui dR non ha il significato dei simboli del calcolo differeziale.

analisi proprio su quei dati di cui i mezzi sperimentali attuali ci possono dare solo dei valori complessivi i quali non rispecchiano alcuna specificità inerente alla diversa natura chimica delle diverse parti delle molecole allo stato liquido.

In base alle idee esposte in questa nota e servendomi di opportune considerazioni statistiche sono già pervenuto ad un risultato facilmente confrontabile coi dati sperimentali pubblicati da Coblentz e da Puccianti per gli spettri ultrarossi delle sostanze liquide.

Ho ottenuto così delle coincidenze notevolissime tra la forma delle bande che io ho potuto calcolare per questa via e la forma delle medesime trovate sperimentalmente per un numero notevole di composti.

Ma ciò formerà oggetto di una prossima nota.

Genova. — Istituto di Chimica Farmaceutica della Regia Università. Gennaio 1924.

BONINO O. B. — Studi di spettrochimica nell'ultrarosso. — V. Ricerche statistiche sulla forma delle bande di assorbimento dei liquidi.

In una precedente nota ho mostrato come la forma delle bande infrarosse di assorbimento (spettro di vibrazione) di un liquido si possa considerare dipendente dalla variazione delle azioni che si esercitano fra le molecole di un liquido in modo disorganizzato e casuale dipendente dalla posizione reciproca delle molecole stesse, dalla loro velocità e dalla loro natura chimica.

In base ai risultati esposti in quella pubblicazione tento ora di procedere ad un calcolo dell'intensità delle varie parti delle dette bande spettrali, ovverosia a determinare la forma delle stesse.

Come la trattazione di questa dipendenza tra i due ordini di fenomeni è stata per ora solo schematica, così procederò al calcolo dell'intensità con mezzi di prima approssimazione, riserbandomi poi uno studio più dettagliato e profondo della quistione.

Conservo quindi le ipotesi che mi hanno servito nel precedente lavoro. Per semplicità di locuzione supporrò che esista un solo oscil-

latore della data specie per molecola potendo però sempre estendere ciò che verrò esponendo a molecole contenenti un numero qualsivoglia di oscillatori della data specie.

Riprendo l'espressione che mi dava la frequenza ν_R (v. nota precedente eq. [10]):

$$(1) \qquad \nu_R = \nu_m - \frac{\Delta W_{dR}}{h}$$

La probabilità P che venga assorbita una radiazione di frequenza arbitraria ν_R è dunque eguale alla probabilità che (astraendo dalla variazione del numero quantico) in conseguenza dei parametri a cui è legata la variazione delle azioni intermolecolari, ΔW_{dR} possa assumere un dato valore arbitrario e che nel periodo in cui avviene tale variazione $\overline{\Delta W_R}' + \Delta W_{dR}$ non si verifichino variazioni del numero quantico *n* affinchè la detta variazione sia effettivamente compresa tra due variazioni successive del numero quantico *n*.

La probabilità P sarà dunque una probabilità composta e cioè il prodotto delle due probabilità semplici:

a) che sia possibile, indipendentemente dalla variazione del numero quantico, uno scarto ΔW_{dR};

b) che durante il periodo in cui avviene la variazione $\overline{\Delta W_R} + \Delta W_{dR}$ non vari il numero quantico *n*.

Comincio col calcolare la probabilità che, indipendentemente dalla variazione del numero quantico, la quantità ΔW_{dR} possa assumere un dato valore.

Nella precedente nota si è visto come questa quantità possa considerarsi come lo scostamento della somma di un gran numero di variabili casuali dal proprio valor medio.

La probabilità che detto scostamento possa assumere un dato valore, per il teorema di Laplace Tchebychef (¹) seguirà con buona approssimazione la legge normale.

$$(2) \qquad \frac{1}{\mu\sqrt{2\pi}}\, e^{-\frac{(\Delta W_{dR})^2}{2\mu^2}}$$

dove μ è il valore quadratico medio dello scostamento ΔW_{dR}.

(¹) Vedi *Castelnuovo*, Calcolo delle probabilità, 343 (Edit. Albrighi e Segati 1919).

Permanendo costanti le condizioni chimiche e fisiche del liquido in esame, permarranno invariati i valori qnadratici medi dei contributi elementari al valore di ΔW_{dR}, e permarrà quindi costante il valore di μ.

La ripartizione degli scarti ΔW_{dR} tra le molecole presenti sarà univocamente definita da queste condizioni. Per ora teniamole costanti e potremo così poi paragonare le esperienze eseguite sotto la restrizione invariantiva delle condizioni e dell'equilibrio fisico-chimico della sostanza esaminata. La (2), ricordando che:

$$\nu_R = \nu_m - \frac{\Delta W_{dR}}{h} \quad \text{e quindi:} \quad \Delta W_{dR} = (\nu_m - \nu_R)h,$$

si potrà scrivere:

$$p_1 = \sqrt{\frac{1}{2\pi\mu^2}} \; e^{-\frac{h^2}{2\mu^2}(\nu_m - \nu_R)}$$

dove h è la costante di Planck e ν_m e ν_R sono le frequenze definite nell'ultima mia nota a cui mi son riportato da principio, e cioè ν_R la frequenza della radiazione assorbita e:

$$\nu_m = \nu_o - \frac{\overline{\Delta W_R}}{h}$$

Ci occorre ora determinare la probabilità che durante il periodo in cui avviene la variazione:

$$\Delta W_R = \overline{\Delta W_R} + \Delta W_{dR}$$

non vari il numero quantico *n*.

Poniamo tale probabilità come una funzione del ΔW_R stesso:

$$p_2 = \Phi(\Delta W_R)$$

Scriviamo pure che la probabilità che non avvengano variazioni del numero quantico *n* durante una variazione $\Delta W_R + d(\Delta W_R)$ è:

$$(3) \quad \begin{aligned} p_{2(\Delta W_R) + d(\Delta W_R)} &= \Phi[\Delta W_R + d(\Delta W_R)] = \Phi(\Delta W_R) + \\ &+ \Phi'(\Delta W_R) d(\Delta W_R) = p_2 + \frac{dp_2}{d(\Delta W_R)} d(\Delta W_R) \end{aligned}$$

Ora l'evento « che non si verifichino variazioni del numero quantico n durante una variazione $\Delta W_R + d(\Delta W_R)$ » risulta dal concorso successivo dei due eventi: *a*) che non si verifichi una tale variazione durante la variazione ΔW_R; *b*) che non si verifichi lo stesso durante la variazione $d(\Delta W_R)$.

La probabilità dell'evento risultante sarà la probabilità composta, ovvero il prodotto delle probabilità relative ai due eventi semplici *a*) *b*). Cioè quindi per la (3):

$$(4) \qquad p_2 \cdot p_{2_{d(\Delta W_R)}} = p_2 + \frac{dp_2}{d(\Delta W_R)} d(\Delta W_R)$$

Indichiamo ora con l la variazione media assoluta ΔW_R tra due variazioni del numero quantico. Scriveremo allora che la probabilità che durante una variazione $d(\Delta W_R)$ *avvenga* una variazione del numero quantico è:

$$\frac{d(\Delta W_R)}{l}$$

La probabilità che lo stesso evento *non avvenga*, e cioè che durante una variazione $d(\Delta W_R)$ non avvengano variazioni del numero quantico n sarà:

$$p_{2_{d(\Delta W_R)}} = 1 - \frac{d(\Delta W_R)}{l}$$

Allora per la (3) e la (4):

$$p_2 \cdot p_{2_{d(\Delta W_R)}} = p_2\left(1 - \frac{d(\Delta W_R)}{l}\right) = p_2 + \frac{dp_2}{d(\Delta W_R)} d(\Delta W_R)$$

e cioè:

$$p_2 - p_2 \frac{d(\Delta W_R)}{l} = p_2 + \frac{dp_2}{d(\Delta W_R)} d(\Delta W_R)$$

e

$$- p_2 \frac{d(\Delta W_R)}{l} = \frac{dp_2}{d(\Delta W_R)} d(\Delta W_R)$$

così:

$$\frac{dp_2}{d(\Delta W_R)} d(\Delta W_R) + \frac{p_2}{l} d(\Delta W_R) = 0$$

Poniamo per integrare questa equazione:

$$p_2 = e^a$$

dove a è una funzione incognita di ΔW_R:

$$\frac{de^a}{d(\Delta W_R)} d(\Delta W_R) + \frac{e^a}{l} d(\Delta W_R) = 0$$

$$e^a \frac{da}{d(\Delta W_R)} d(\Delta W_R) + \frac{e^a}{l} d(\Delta W_R) = 0$$

dividendo per e^a:

$$\frac{da}{d(\Delta W_R)} d(\Delta W_R) + \frac{1}{l} d(\Delta W_R) = 0$$

e integrando:

$$a = -\frac{\Delta W_R}{l} + \text{cost}$$

dove cost. è una costante di integrazione. Allora:

$$p_2 = Ce^{-\frac{\Delta W_R}{l}}$$

dove:

$$C = e^{\text{cost.}}$$

La costante C ci rappresenta la probabilità che non avvengano variazioni del numero quantico per una variazione nulla di W_R.

Ora è sommamente improbabile che durante due successive variazioni del numero quantico si mantengano costanti le azioni intermolecolari che si esercitano sull'oscillatore considerato appartenente ad una molecola in continuo movimento nel liquido, e quindi la probabilità C sarà molto vicina all'unità. Dato l'ordine di approssimazione della presente ricerca si può porre $C = 1$. Quindi:

$$p_2 = e^{-\frac{\Delta W_R}{l}}$$

ma:

$$\Delta W_R = \Delta W_R + \Delta W_{dR};$$

per cui:

$$p_2 = e^{-\frac{\overline{\Delta W_R}}{l} - \frac{\Delta W_{dR}}{l}};$$

e ponendo:

$$e^{-\frac{\Delta W_R}{l}} = \theta:$$

$$p_2 = \theta e^{-\frac{\Delta W_{dR}}{l}}$$

Dato che ΔW_{dR} può assumere valori assoluti arbitrarii e di segno diverso e poichè la probabilità p_2 per la definizione stessa di probabilità deve essere sempre in generale o *1* o minore di **1**, dovremo scrivere:

$$p_2 = \theta e^{-\frac{\Delta W_{dR}}{l}}$$

ma dalla (1):

$$\Delta W_{dR} = (\nu_m - \nu_R) h$$

per cui:

$$p_2 = \theta e^{-\frac{h}{l}(\nu_m - \nu_R)}$$

Allora la probabilità composta che avvenga una variazione ΔW_R e durante la stessa non avvengano variazioni del numero quantico *n* sarà:

$$P = p_1 p_2 = \sqrt{\frac{\theta^2}{2\pi\mu^2}}\, e^{-\frac{h^2}{2\mu^2}(\nu_m - \nu_R)^2 - \frac{h}{l}(\nu_m - \nu_R)}$$

E tale sarà quindi la probabilità che una delle N molecole *che prendono parte all'assorbimento* in una trasformazione del numero quantico da n a n + 1 assorba una radiazione di frequenza ν_R.

Pongo ora il coefficiente molecolare di assorbimento ε dato dalla relazione:

$$I = I_0\, 10^{-\varepsilon c d}$$

(I, I_0 intensità delle radiazioni trasmessa e incidente, *c* concentrazione, *d* spessore dello strato assorbente) e cioè il coefficiente di assorbimento riportato all'unità di concentrazione e di spessore liquido sottoposto all'assorbimento, come proporzionale al numero di oscillatori della data specie che al dato istante assorbono la data radiazione a cui ε si riferisce. (Tale numero sarà, come è ovvio, diviso denso per il numero totale di molecole presenti).

Questo numero sarà proporzionale al numero totale N di oscillatori della data specie *che prendono parte all'assorbimento* nonchè alla probabilità P che uno di questi oscillatori assorba la data radiazione. Allora chiamando con K una nuova costante dipendente dalle unità di misura scelte per il coefficiente di assorbimento:

$$(5) \qquad \varepsilon = KNP = KN\sqrt{\frac{\theta^2}{2\pi\mu^2}}\, e^{-\frac{h^2}{2\mu^2}(\nu_m - \nu_R)^2 - \frac{h}{l}(\nu_m - \nu_R)}$$

Il punto della funzione per il valore $\nu_R = \nu_m$ è un punto singolare e facilmente si vede che è pure un punto di massimo se si prende in considerazione che le derivate a destra ed a sinistra di tale punto hanno segno contrario e la derivata sinistra è positiva [2] (notisi che le quantità costanti della funzione sono tutte per natura o per definizione positive).

Il valore ε per tale punto dove $\nu_R = \nu_m$ coinciderà dunque col valore del coefficiente massimo di assorbimento che indicheremo con ε_{max}. Dunque ne trarremo che il valore di ν_m è appunto il valore della frequenza per cui si ha il massimo assorbimento. Dalla (5) risulta allora

$$\varepsilon_{max} = KN\sqrt{\frac{\theta^2}{2\pi\mu^2}}$$

e quindi in generale:

[2] *V. Stolz.* Grundzuge der Diff. u. Integr. Rech. t. I, p. 207.

$$(6) \qquad \varepsilon = \varepsilon_{max}\, e^{-\frac{h^2}{2\mu^2}(\nu_m - \nu_R)^2 - \frac{h}{l}(\nu_m - \nu_R)}$$

Che ci dà l'andamento dei coefficienti d'assorbimento *in funzione di parametri aventi tutti un significato fisico definito.* Tale significato appare anche suscettibile di ulteriore sviluppo per collegarlo coi fenomeni della dinamica chimica per la possibilità di un controllo quantitativo che potrebbe permettere di dedurre dei parametri essenzialmente chimici da esperienze spettroscopiche.

In tale direttiva, *che aprirebbe la via ad un lungo lavoro sperimentale*, avrò da occuparmi in seguito.

Per ora ho già confrontato, parteudo da valori empirici di μ ed l, la forma delle curve di assorbimento di numerosi composti, così calcolate. con le curve sperimentali trovate da Coblentz. La concordanza non solo è del tutto soddisfacente, ma dal detto confronto ho potuto stabilire delle relazioni semplici tra μ ed l e la composizione molecolare della sostanza a cui questi valori si riferivano.

In una prossima nota metterò appunto a confronto tutti questi dati e farò rilevare le interessanti coincidenze ora accennate.

Genova. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Gennaio 1924.

BONINO G. B. — Studi di spettrochimica nell'ultrarosso. - VI. Sul confronto di alcuni precedenti risultati teorici con le curve sperimentali di Coblentz e su notevoli coincidenze numeriche con la composizione chimica delle molecole.

In due precedenti mie note con l'aiuto della teoria di Bohr-Sommerfeld e dell'ipotesi adiabatica di Ehrenfest, come pure servendomi di opportune considerazioni statistiche, ho dimostrato la possibilità di calcolare la forma delle curve di assorbimento delle sostanze liquide nello spettro ultrarosso di vibrazione in funzione di parametri legati al variare delle azioni intermolecolari alle quali sono soggette le molecole del liquido stesso.

La relazione per mezzo della quale si può appunto calcolare la forma delle bande di assorbimento come vedemmo è la seguente:

$$(1) \qquad \varepsilon = \varepsilon_{max}\, e^{-\frac{h^2}{2\mu^2}(\nu_m - \nu_R)^2 - \frac{h}{l}(\nu_m - \nu_R)}$$

dove ε, ε_{max} sono i coefficienti molecolari di assorbimento, h la costante di Planck, ν_m e ν_R le solite frequenze, μ ed l i valori medii relativi alle azioni intermolecolari come sono stati definiti nelle precedenti note.

Per confrontare direttamente coi dati sperimentali questa reazione, non essendo ancora in grado di calcolare μ ed l per via teorica, mi sono limitato a calcolarli empiricamente. Pongo allora per semplicità:

$$\frac{h^2}{2\mu^2} = \varphi 10^{-26} \quad \text{e} \quad \frac{h}{l} = \psi 10^{-13}$$

e la relazione sopra scritta prende la forma:

$$(2) \quad \varepsilon = \varepsilon_{max} \; e^{-\varphi(\nu_m - \nu_R)^2 10^{-26} - \psi(\nu_m - \nu_R) 10^{-13}}$$

Ho trovato dal detto confronto che le curve sperimentali di Coblentz si lasciano rappresentare nella totalità dei casi in modo molto soddisfacente dalla suddetta relazione.

Il confronto è stato eseguito sempre per la banda avente il massimo di assorbimento a circa 3,40 μ banda che, come ho mostrato in un mio precedente lavoro [1] si deve riferire ad oscillatori costituiti da un atomo di idrogeno che vibra attorno alla sua posizione di equilibrio definita dal legame chimico con un atomo di carbonio.

Non solo la forma calcolata e trovata della banda di assorbimento concorda in modo notevole, ma dall'esame di tutti i valori dei parametri φ e ψ calcolati così empiricamente ho potuto constatare come esistano delle relazioni semplici tra questi valori e la composizione chimica della sostanza liquida a cui essi si riferiscono. E tali relazioni semplici esistono proprio tra questi valori di φ e ψ ed il numero degli atomi di idrogeno presenti nella molecola e legati direttamente al carbonio. Ciò è significativo pensando, appunto, che le bande in questione sono come si disse caratteristiche del legame C—H.

Ho trovato che il *rapporto* tra φ ed il numero di atomi di idrogeno legati direttamente al carbonio è costante e che è pure costante il *prodotto* di ψ per lo stesso numero di atomi. I composti presi in considerazione, e di cui avevo a disposizione i valori sperimentali dovuti a Coblentz, appartengono alcuni alla serie alifatica (idrocarburi saturi

[1] Questa Gazzetta **53**, 575 (1923).

e olefinici) altri alla serie aromatica, altri sono riferibili a nuclei eterociclici.

Mentre il prodotto costante di ψ per il numero degli atomi di idrogeno per molecola è uguale, sia per i composti della serie alifatica come per i composti della serie aromatica, l'altra costante ovvero il rapporto tra φ e lo stesso numero di atomi di idrogeno per molecola, per i composti considerati della serie aromatica, è un multiplo intero dello stesso valore riscontrato per la serie alifatica. Per brevità di locuzione indico:

$$\varphi : n_r \text{ atomi di H} = \varkappa$$
$$\psi \times \text{»} \quad \text{»} \quad \text{»} = \tau$$

Per la serie alifatica (paraffine e oleifine liquide) si ha per le curve determinate da Coblentz collo spettrometro piccolo (small spectrometer) cioè a minor dispersione:

$$\varkappa = 0{,}0475$$
$$\tau = 5{,}06;$$

per la serie aromatica e per le curve determinate collo stesso dispositivo:

$$\varkappa = 3 \times 0{,}0475 = 0{,}142$$
$$\tau = 5{,}06;$$

per i nuclei eterociclici (sempre nelle stesse condizioni):

$$\varkappa = 0{,}142$$
$$\tau = 5{,}06 : 2 = 2{,}53$$

Riporto dunque le curve di assorbimento nello spettro ultrarosso (massimo a circa 3,4 μ) calcolate con la relazione (2) ricavando il valore dei parametri φ e ψ dalla formula chimica del composto come è riassunto nella seguente tabella:

TABELLA 1 ([2]).

COMPOSTO	κ	τ	φ	ψ
Ottano C_8H_{18}			0,855	0,281
Decilene $C_{10}H_{20}$			0,950	0,253
Dodecilene $C_{12}H_{24}$ . . .	0,0475	5,06	1,140	0,211
Dodecano $C_{12}H_{26}$ . . .			1,235	0,1945
Pentadecilene $C_{15}H_{30}$ . .			1,425	0,1685
Esadecano $C_{16}H_{34}$ . .			1,615	0,149
Toluene C_7H_8			1,14	0,632
p. Xilene C_8H_{10} . . .	0,142 =		1,42	0,506
Mesitilene C_9H_{12} . . .	= 3×κ alifat.	5,06	1,705	0,422
Dimetilanilina $C_8H_{11}N$.			1,562	0,460
Piridina C_5H_5N	0,142	2,53=	0,710	0,506
Tiofene C_4H_4S		=5,06:2	0,568	0,632

Su tali curve sono segnati con punti e cerchietti i valori sperimentali dedotti dai numeri trovati da Coblentz e pubblicati nelle tabelle della pubblicazione n. 35 della Carnegie Institution of Washington, mentre sono segnati con triangolini i punti ricavati dall'insieme dei suddetti valori sperimentali per interpolazione grafica. La curva a tratto pieno, come è ovvio, rappresenta i valori calcolati. Per alcune di queste curve presento pure la tabella dei valori numerici calcolati e trovati che son serviti per costruire la curva stessa onde dare così una idea della coincidenza che può dirsi notevole specialmente se si considera l'ordine di precisione delle misure di Coblentz e l'ordine di approssimazione con cui si è trattato il problema.

([2]) I coefficienti ε riportati nelle seguenti curve per la serie alifatica sono calcolati per molecola. grammo, litro, centimetro e corrispondono a misure fatte con uno strato liquido di 0,15 m/m, i coefficienti ε relativi agli altri composti sono stati calcolati per molecola, grammo, litro, millimetro e corrispondono a misure fatte su strati di 0,01 m/m. Ciò non influisce sulla confrontabilità delle forme delle bande poichè nella relazione esposta entra in ambi i membri un valore di ε (ε e ε_{max}) e quindi non influisce sui valori di φ e ψ se si esprimono i coefficienti di assorbimento con qualunque loro multiplo o sottomultiplo.

Dodecano $C_{12}H_{26}$ (V fig. 4)

$\varphi = 0{,}0475 \times 26 = 1{,}235$

$\psi = 5{,}06 : 26 = 0{,}1945$

λ in μ	ε trov.	ε calc.
3,13	–	4,20
3,21	6,87	6,70
3,25	—	8,08
3,30	9,33	9,85
3,35	—	11,30
3,38	12,15	12,15
3,46	13,26	13,26
3,50	—	12,90
3,53	12,75	12,40
3,60	11,00	10,80
3,67	9,40	8,98
3.71	7,66	7.82

Esadecano $C_{16}H_{34}$ (V. fig. 6)

$\varphi = 0{,}0475 \times 34 = 1{,}615$

$\psi = 5{,}06 : 34 = 0{,}149$

λ in μ	ε trov.	ε calc.
3,25	—	7,85
3,30	11,87	11,02
3,35	—	14,30
3,38	16,30	16,50
3,46	20,25	20,80
3,50	—	22,1
3,53	22,6	22,8
3,545	23,0	23,0
3,60	22,30	22,40
3,67	17,80	1[illegible],45
3.81	11,85	12,00

Paraxilene C_8H_{10} (V. fig. 8)

$\varphi = 0{,}142 \times 10 = 1{,}42$

$\psi = 5{,}06 : 10 = 0{,}506$

λ in μ	ε trov.	ε calc.
3,25	—	3,81
3,30	4,53	4,68
3,35	—	5,35
3,38	—	5,73
3,40	5,85	5,85
3,46	5,26	5,20
3,53	—	4,24
3,60	3,16	3,18
3,[illegible]	—	1,85
3,74	1,485	—
3,75	—	1,442

Mesitilene C_9H_{12} (V. fig. 9)

$\varphi = 0{,}142 \times 12 = 1{,}705$

$\psi = 5{,}06 : 12 = 0{,}422$

λ in μ	ε trov.	ε calc.
3,13	—	0,940
3,21	1,94	1,84
3,30	—	3,26
3,38	4,585	4,61
3,46	5,25	5,25
3,50	—	4,98
3,53	4,72	4,65
3,60	4.03	3.74
3,67	2,32	2,82

Piridina C_5H_5N (V. fig. 11)

$\varphi = 0{,}142 \times 5 = 0{,}710$

$\psi = 2{,}53 : 5 = 0{,}506$

λ in μ	ε trov.	ε calc.
3,13	1,87	1,645
3,21	2,04	1,97
3,25	2,10	2,10
3,30	1,98	1,925
3,35	—	1,75
3,38	1,68	1,60
3,46	1,20	1,27
3,53	0,904	1,00
3,60	—	0,75
3,67	0,556	0,574

Nota. Credo interessante il notare come le differenze tra i valori sperimentali e le curve teoriche riportate seguono la legge degli errori casuali di osservazione. Infatti, applicando la legge normale si ha su 62 scarti:

Scarti tra:	N. calcolati	N. trovati
−0,20 e + 0,20	24,2	28
−0,30 e + 0,30	34,9	35
−0,50 e + 0,50	49,6	50
−0,80 e + 0,80	59,7	57

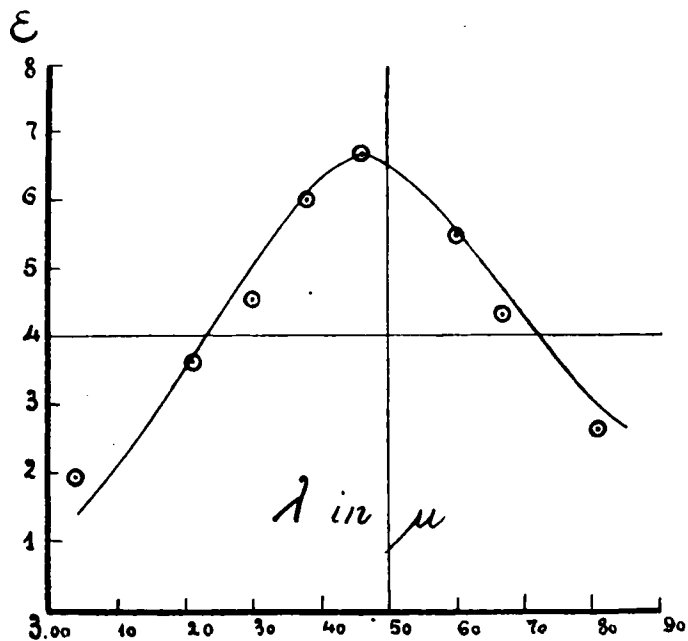



Fig. 1. - Ottano C_8H_{18}.

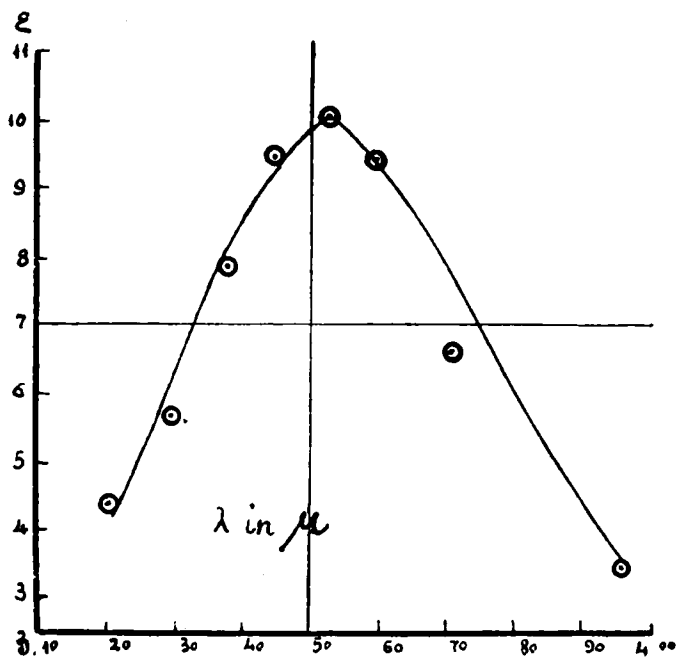



Fig. 2. - Decilene

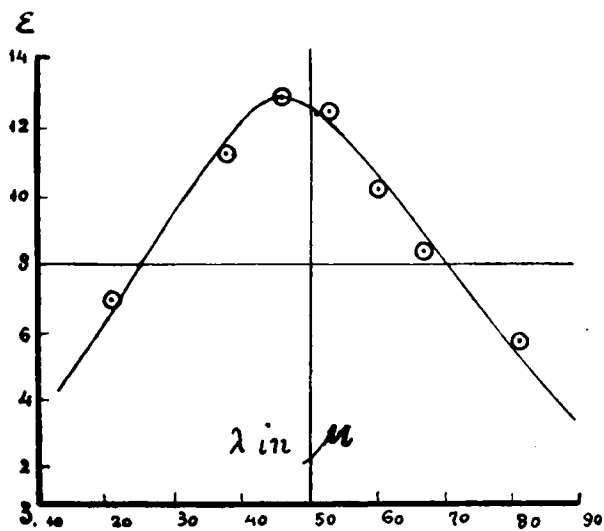



FIG. 3. - Dodecilene $C_{12}H_{24}$.

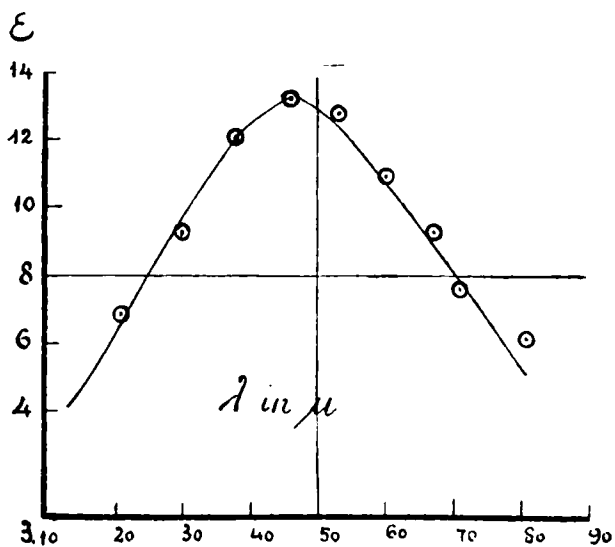



Fig. 4. - Dodecano $C_{12}H_{26}$.

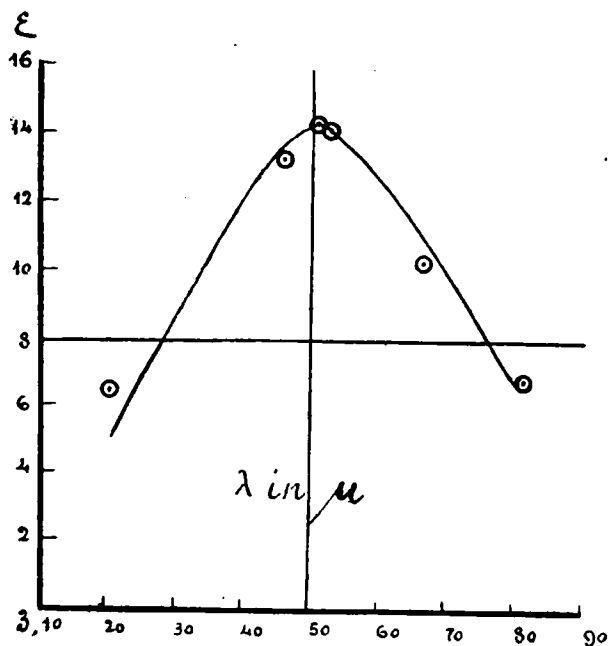



FIG. 9. - Pentadecilene $C_{15}H_{30}$.

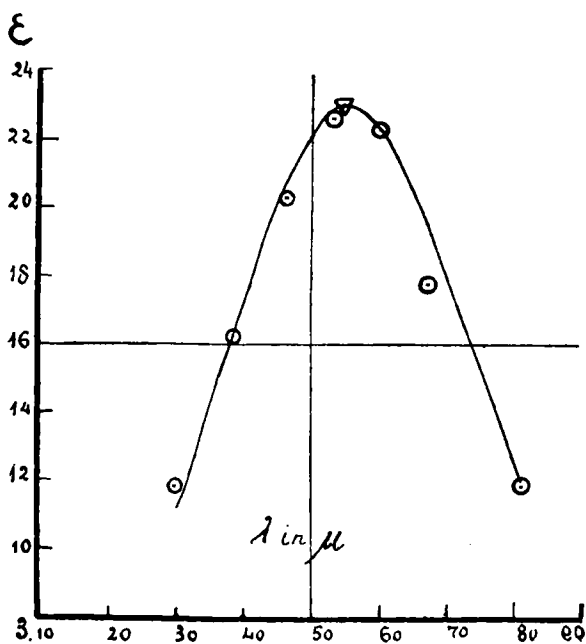



FIG. 6. - Esadecano $C_{16}H_{34}$.

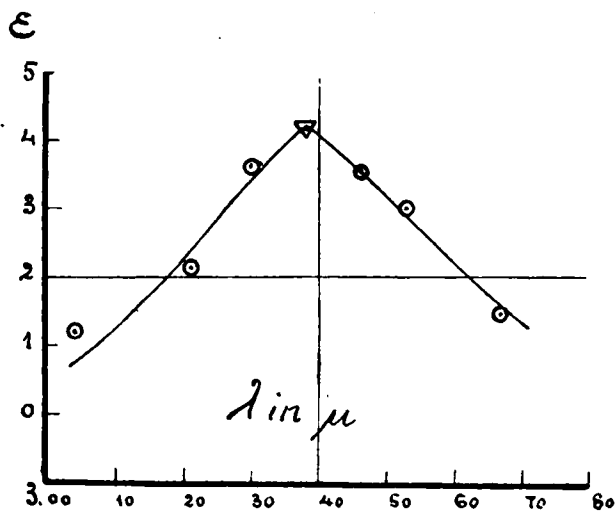



Fig. 7. – Toluene C_7H_8.

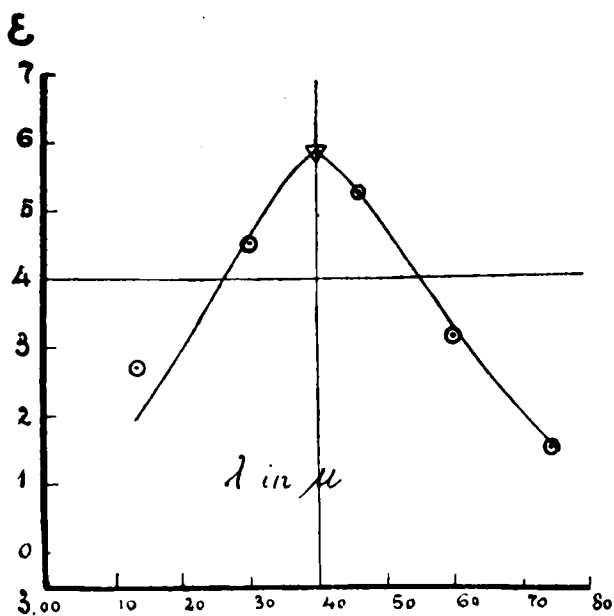



Fig. 8. – p.xilene C_8H_{10}.

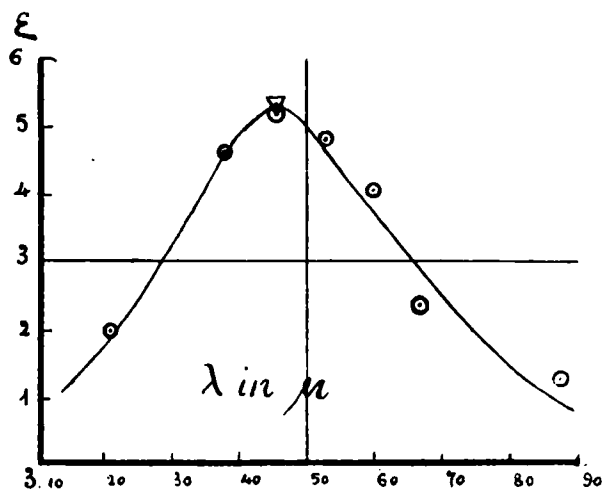



FIG. 9. - **Mesitilene** C_9H_{12}.

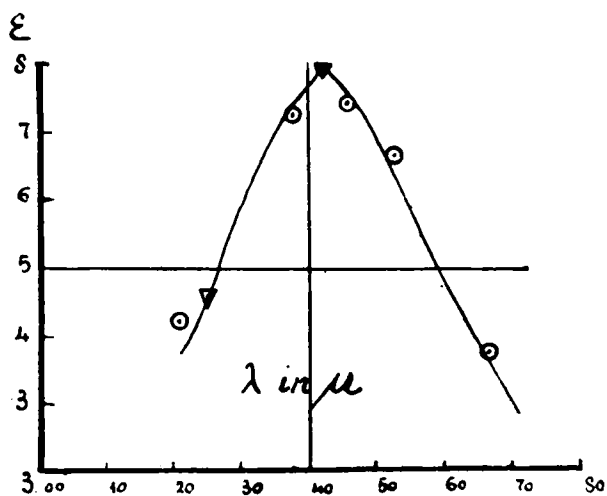



FIG. 10. - Dimetilanilina $C_8H_{11}N$.

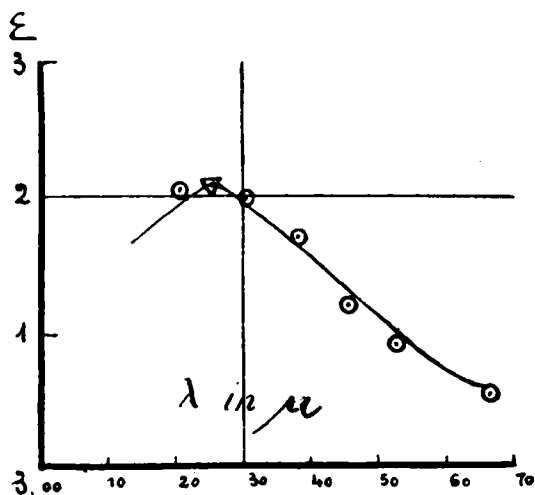



FIG. 11. – Piridina C_5H_5N.

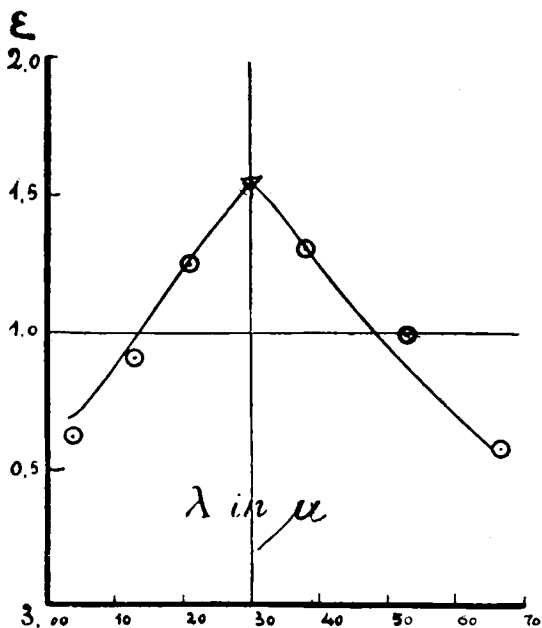
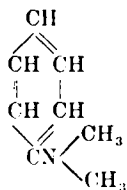



FIG. 12. – Tiofene C_4H_4S.

Mentre per le curve riferibili ai composti alifatici non vi sono eccezioni o altre coincidenze degne di note, per ciò che riguarda la serie aromatica, si può constatare quanto segue: innanzi tutto che un atomo estraneo (cioè che non sia nè idrogeno nè carbonio) purchè non sia in nucleo, pare non disturbi l'ordine di queste coincidenze. Infatti la curva calcolata per la dimetil anilina:

```
      CH
     / \\
   CH   CH
   ||   |
   CH   CH
     \ //  CH3
      CN <
           CH3
```

dove appunto figura un atomo di azoto e dove tutti gli atomi di idrogeno sono legati direttamente al carbonio, coincide con quella trovata da Coblentz ammettendo per $\varkappa$ e τ i valori che servono a calcolare le curve di tutti gli altri composti aromatici.

Una eccezione notevole a quest'ordine di coincidenze è presentato dai tre xileni. Mentre infatti il paraxilene segue perfettamente, diciamo così, la regola e l'ortoxilone si avvicina assai ad esso, la curva relativa al metaxilene si lascia bensì calcolare con la relazione (2) ma i valori di φ e ψ si scostano da quelli ottenuti per il paraxilene e per l'ortoxilene e quindi le costanti $\varkappa$ e τ che se ne deducono non coincidono più con quelle relative agli altri composti aromatici.

Infatti:

	τ
p. xilene	5,06
o. xilene	5,26
m. xilene	8,26

Metto in relazione, sebbene con riserva, questo rilievo col fatto che anche per altri composti aromatici in cui due idrogeni del nucleo benzenico siano sostituiti da due gruppi eguali spesso si verifica una analogia tra i composti orto e para sostituiti, mentre l'isomero meta ha un comportamento a sè. Servano di esempio le costanti di dissociazione agli acidi o. m. p. diossibenzoici ([3]).

([3]) Landolt-Tabellen. 1157 ediz. 1912.

		K
acido 2,3 di ossibenzoico	OH / COOH / OH (anello benzenico)	$1{,}1 \times 10^{-3}$
» 2,4 » »	OH / COOH / OH (anello benzenico)	$0{,}5 \times 10^{-3}$
» 2,5 » »	OH / COOH / OH (anello benzenico)	$1{,}08 \times 10^{-3}$

D'altra parte però è sommamente probabile che, per costruzioni molecolari un po' complesse, queste relazioni empiriche non siano più sufficienti per calcolare in via approssimativa φ e Φ. Mettendoci infatti

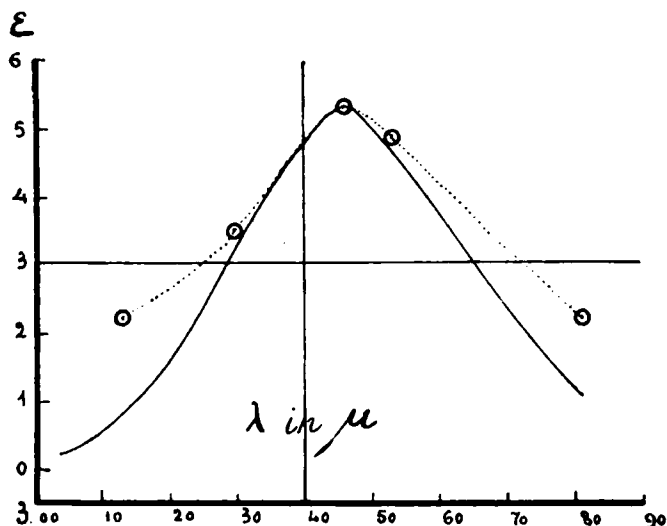



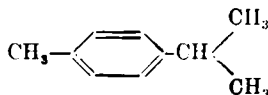
Fig. 12-A.

nella condizione per es. di composti formati da nuclei aromatici con catene laterali di una certa entità non credo si possano trattare tutti gli idrogeni legati al carbonio alla stessa stregua, ma è da supporsi che un legame C—H più si allontana dal nucleo benzenico, venga a

modificare la propria fisionomia in relazione al dinamismo dei legami intermolecolari di cui è capace.

Occorrerà, cercando di penetrare meglio il significato di queste coincidenze, allora approfondire di più il calcolo per giungere a nuovi e più significativi valori di probabilità per i quali si dovrà tener conto dei fattori legati anche all'ordine di simmetria delle molecole.

A conferma di queste considerazioni riporto per esempio la curva calcolata e trovata per il cimene:

$$CH_3-C_6H_4-CH\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

La curva di assorbimento di questo composto si lascia calcolare mediante coefficienti empirici dalla relazione (2), ma non è più rispettato l'ordine di coincidenze di cui in questa nota mi sono occupato. La curva calcolata dalla composizione chimica diverge notevolmente da quella trovata (v. fig. 12 A).

Genova. — Istituto di Chimica Farm. della R. Università. Gennaio 1924.

PARISI E. — Sui prodotti di decomposizione del perossido della benzaldossima.

Il perossido della benzaldossima è una sostanza poco stabile: conservato a lungo in tubo chiuso [1], scaldato in presenza di solventi organici, quali per es. il cloroformio [2] ed il benzolo [3] o anche per azione a freddo degli alcali in ambiente alcoolico come io ho trovato, si altera facilmente fornendo una quantità di prodotti di scomposizione. Questi composti si possono classificare, come è stato fatto da Ciusa e Parisi [4], in due categorie: prodotti che derivano dalla benzaldossima, e prodotti che derivano dalla trasformazione dell'ossido del benzonitrile ($C_6H_5 \cdot C \equiv N = O$).

[1] Ann. chim., **16**, 77 (1921). [2] Ber., **39**, 2522. [3] Ann. chim., ibd. [4] Questa Gazzetta, **53**, I, 143; ibd. II, 667.

L'osservazione della scomposizione spontanea in tubo chiuso si deve al Robin (l. c.) il quale dice di avere identificato, tra i prodotti scomposizione la benzaldossima e la dibenzenilossoazossima.

Allo scopo di portare un contributo alla interpretazione della formula di costituzione dei perossidi delle monossime, mi è sembrato di un certo interesse studiare la scomposizione del perossido della benzaldossima quando venga conservato all'aria tra carta da filtro e quando venga trattato con potassa alcoolica a freddo.

Scomposizione spontanea del perossido.

Io avevo da tempo notato che il perossido della benzaldossima conservato per qualche tempo tra carta, pur restando cristallino diviene a poco a poco rossastro e libera vapori nitrosi che colorano in rosso la carta nella quale viene avvolto ([5]). Il punto di fusione della sostanza si abbassa notevolmente ed estratta allora a freddo con benzolo, nel quale la sostanza pura è praticamente insolubile, cede al solvente diversi prodotti che io ho voluto identificare. A tale scopo 20 gr. di perossido puro si conservano per un mese circa tra carta da filtro, si sospendono quindi in 200 cc. di benzolo e si filtra. Per evaporazione spontanea del benzolo si ottiene una poltiglia cristallina di circa 2 gr. che seguita a svolgere vapori nitrosi. Si estrae con etere e restano come prodotti poco solubili dei grossi cristalli che vengono sciolti in alcool a caldo e precipitati con acqua. Si ottiene così una sostanza in fini aghi fondenti a 160-161°. Una determinazione d'azoto fornisce i dati voluti per l'N-benzoilderivato dell'acido benzidrossamico $C_6H_5C(:NOCOC_6H_5).OH$.

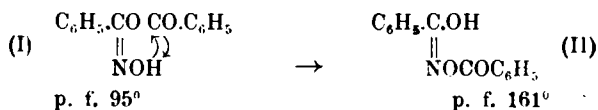
trov. %: N 6,11.

per $C_{14}H_{11}O_3N$ calc. : 5,80.

Come l'N-benzoilderivato dell'acido benzidrossamico, la sostanza in parola si scioglie con facilità negli alcali, è solubilissima in alcool a caldo e in soluzione reagisce acida; in etere e benzolo è pochissimo solubile ([6]). Si sa, dopo i lavori di Werner ([7]), che l'N-benzoilderivato dell'acido benzidrossamico (II) si ottiene facilmente per trasposizione

([5]) In tubo chiuso il perossido della benzaldossima si trasforma dopo qualche tempo in un liquido denso bruno che tiene in sospensione dei cristalli. ([6]) Essendo questa sostanza quasi del tutto insolubile in benzolo, non rappresenta evidentemente il primo prodotto di trasformazione del perossido, ma si forma durante l'evaporazione del solvente che aveva certo estratto prodotti più solubili. ([7]) Ber., **25**, 47; **27** 2198; **32**, 1659.

spontanea dell'acido dibenzidrossamico [8]. Trattando infatti la clorobenzaldossima con benzoato d'argento si ha una sostanza fondente a 95°, che dopo solo due giorni si trasforma nel suo isomero fondente a 161° secondo lo schema:

$$\text{(I)}\quad \begin{array}{c} C_6H_5.CO\ CO.C_6H_5 \\ \| \\ NOH \\ \text{p. f. } 95^\circ \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{c} C_6H_5.C.OH \\ \| \\ NOCOC_6H_5 \\ \text{p. f. } 161^\circ \end{array} \quad \text{(II)}$$

Altro metodo semplice per preparare questi corpi consiste nel far reagire il cloruro di benzoile sull'idrossilamina, o meglio ancora, agitando l'acido benzidrossamico, che è il prodotto principale della prima preparazione, con cloruro di benzoile.

La sostanza pura da me ottenuta per sintesi, intimamente mescolata col prodotto isolato, non altera menomamente il punto di fusione di quest'ultimo.

Alla soluzione eterea, dalla quale si è separata la sostanza precedente si aggiunge una soluzione concentrata di iodio (I) e il liquido che resta limpido, dopo di averlo liberato dal iodio col tiosolfato, si estrae con potassa. Dalla soluzione alcalina per successiva azione dell'anidride carbonica e dell'acido solforico si possono isolare ed identificare la benzaldossima e l'acido benzoico.

L'etere si evapora quindi all'aria ed il residuo si distilla in corrente di vapore. Passano nel distillato piccole quantità di benzaldeide e di benzonitrile insieme ad un po' di dibenzenilazossima che in parte cristallizza nel refrigerante [9]. Interrotta la distillazione rimane nel pallone un residuo pastoso che viene decolorato con nero animale e cristallizzato frazionatamente dall'alcool acquoso. Si isolano così due sostanze: una in lunghi aghi sericei fondenti a 109° ed una in piccole masse aghiformi che fondòno a 149°. La prima non è che dibenzenilazossima; infatti il punto di fusione della miscela con tale prodotto ottenuto per

[8] Nel caso fossero stati presenti la dibenzenilossazossima ed il suo isomero si sarebbe formato un precipitato abbondante dei due composti di addizione. Vedi *E. Parisi*, Rend. accad. Lincei, **32.** I, 572. [9] Per identificare queste tre sostanze si filtra la dibenzenilazossima che si riconosce fondendola insieme a sostanza pura, e nel filtrato si riconoscono le altre due, separando la benzaldeide allo stato di composto bisolfitico, che viene in seguito scomposto con potassa e distillato a vapore. Il benzonitrile si saponifica con potassa e si caratterizza l'ammoniaca col reattivo di Nessler.

altra via e già analizzato, rimane inalterato; mentre per la seconda date le piccole quantità ottenute, assolutamente insufficienti anche per una microcombustione, mi riserbo di riferire in una prossima nota.

Scomposizione del perossido della benzaldossima in potassa alcoolica.

10 gr. di perossido vengono introdotti in un bicchiere e coperti con un imbuto capovolto. Si riempie quindi il bicchiere con soluzione di potassa alcoolica al 10 %. Dopo qualche istante si inizia un energico sviluppo di gas che viene raccolto capovolgendo sul collo dell'imbuto una campanella piena di soluzione alcoolica di potassa. Questo gas, inodoro e incoloro, è insolubile in acqua, non mantiene la combustione, non arde, non viene assorbito dalla soluzione alcalina di pirogallolo, nè dalla soluzione concentrata di solfato ferroso: esso è quindi costituito di azoto libero.

La soluzione alcalina viene ora diluita con ugual volume di acqua e distillata a pressione ridotta per eliminare la maggior parte dell'alcool. Si interrompe la distillazione quando nella canna e nel distillato incomincia a cristallizzare una sostanza che facilmente si identifica per dibenzenilazossima; nel distillato è sensibile l'odore e la reazione dell'ammoniaca.

Dal liquido alcalino si separano per filtrazione gr. 0,6 di dibenzenilazossima e gr. 1,20 della stessa sostanza si separano per estrazione ripetuta con etere.

Nel liquido, così liberato da tutte le sostanze solubili in etere, si fa passare una lenta corrente di anidride carbonica che fa precipitare gr. 1,6 di un prodotto cristallino sotto forma di aghi rossastri solubilissimi in tutti i solventi organici. Per purificarlo si lava la sostanza alla pompa fino a scomparsa della reazione alcalina, si scioglie in alcool a freddo e si precipita per diluizione con acqua: la sostanza pura fonde a 121° e all'analisi fornisce i numeri richiesti per la β-benzaldossima.

		C	H	N
trov. %	:	69,53;	6,08;	11,55.
per C_7H_7ON calc.	:	69,42;	5,78;	11,50.

È interessante notare che invece dell'α-benzaldossima, che sempre si ottiene in quantità elevate in tutti gli altri metodi di decomposizione del perossido della benzaldossima fino ad ora studiati, si ha in questo caso la β-benzaldossima. Per la preparazione del perossido io ho impiegato α-ossima pura distillata di fresco a pressione ridotta, ed essendo

inoltre noto che le due modificazioni forniscono sempre lo stesso perossido. bisogna ammettere che nelle mie condizioni di esperienze, si libera dal complesso la modificazione β. Resta così dimostrato che questo è un altro metodo, oltre quelli già noti, per passare dall'uno all'altro di questi due interessanti stereoisomeri.

Dalla soluzione già saturata con CO_2, e dalla quale si è separata per filtrazione la sostanza precedente, si fanno tre estrazioni con etere. Si scaccia via il solvente a bagno maria ed il residuo si sospende in acqua e si estrae con benzolo, nel quale l'acido benzidrossamico è poco solubile. Le acque estratte con cloruro ferrico danno una bella colorazione violetta che non passa nell'etere per semplice agitazione (differenza tra l'acido benzidrossamico e corpi isonitrosi. Reazione di Konowalow. Ber. *28*, 1850).

La soluzione benzolica seccata su cloruro di calcio e saturata con acido cloridrico gassoso abbandona gr. 1,5 di cloridrato della β-benzaldossima che viene trasformata in α-benzaldossima sciogliendola in potassa e quindi trasformata col metodo Schotten e Baumann nel benzoil derivato fondente a 103°.

La soluzione alcalina viene ora acidificata con acido solforico diluito ed estratta con etere ([10]). Si ritirano così gr. 4,4 di una sostanza che fonde grezza tra 116-120° e che in massima parte è costituita da acido benzoico. Per la purificazione si decolora con nero animale e si cristallizza dall'acqua bollente: il prodotto puro dà la reazione dell'acido benzoico con cloruro ferrico, sublima facilmente spandendo l'odore irritante caratteristico di quest'acido ed i cristalli ottenuti fondono esattamente a 121°.

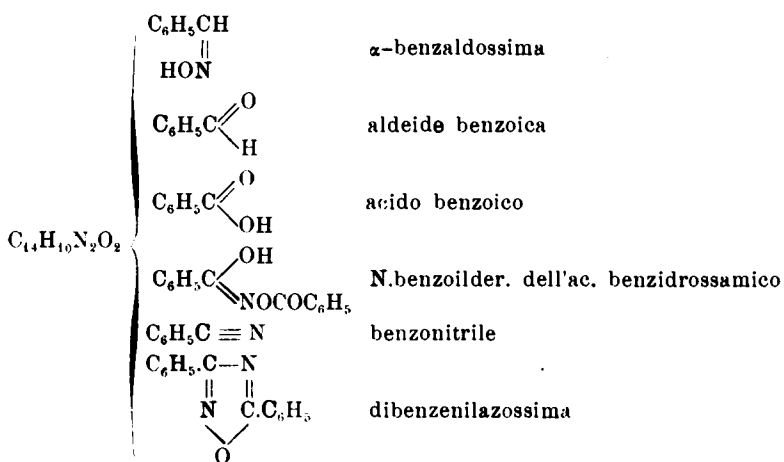
Le acque madri previa estrazione con benzolo per liberarle dall'acido benzoico danno con cloruro ferrico la reazione violetta degli acidi idrossamici.

Riassumendo le sostanze da me ottenute, sia nella scomposizione spontanea, sia nella scomposizione a freddo con potassa alcoolica del perossido della benzaldossima. possono così rappresentarsi:

([10]) Le acque estratte con etere forniscono col reattivo di Griess una bella colorazione rossa per presenza di acido nitroso.

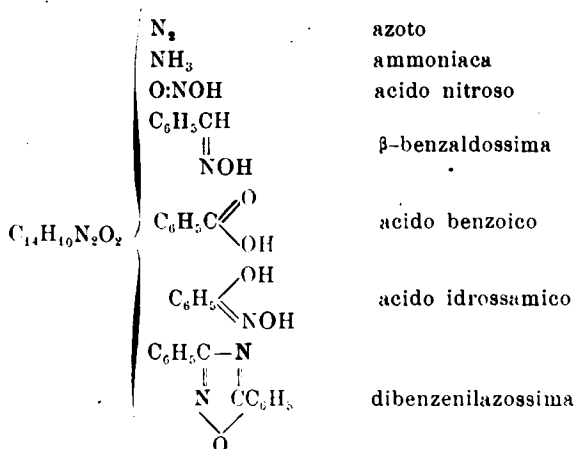
Scomposizione spontanea.

$C_{14}H_{10}N_2O_2$

$C_6H_5CH{=}NOH$	α-benzaldossima
$C_6H_5C(=O)H$	aldeide benzoica
$C_6H_5C(=O)OH$	acido benzoico
$C_6H_5C(OH){=}NOCOC_6H_5$	N.benzoilder. dell'ac. benzidrossamico
$C_6H_5C \equiv N$	benzonitrile
$C_6H_5.C{-}N$, N $C.C_6H_5$, O (anello)	dibenzenilazossima

Scomposizione in potassa alcoolica:

$C_{14}H_{10}N_2O_2$

N_2	azoto
NH_3	ammoniaca
$O{:}NOH$	acido nitroso
$C_6H_5CH{=}NOH$	β-benzaldossima
$C_6H_5C(=O)OH$	acido benzoico
$C_6H_5C(OH){=}NOH$	acido idrossamico
$C_6H_5C{-}N$, N CC_6H_5, O (anello)	dibenzenilazossima

Bologna. — Laboratorio di Chimica Organica della R. Scuola Superiore d'Agraria Dicembre 1923.

PORLEZZA C. e GATTI U. — Azione dell'idruro di calcio su alcuni composti organici. - I. Acetone.

1. Nel corso di una serie di ricerche riguardanti l'azione dell'idruro di calcio su composti chimici in generale, ricerche le quali tendono ad approfondire quanto in proposito era stato precedentemente osservato, e nello stesso tempo a sperimentare nuove reazioni provocate dall'idruro di calcio stesso, abbiamo dovuto, data l'estensione dell'argomento da trattare, dividere le esperienze in due parti principali; l'una inorganica e l'altra organica.

Per quanto concerne la parte inorganica abbiamo potuto eseguire un discreto numero di esperienze, le quali ci hanno portato anche a riconoscere fatti nuovi che secondo noi possono presentare qualche interesse; su questi ci proponiamo di riferire prossimamente, desiderando approfondire ancora qualcuno dei fenomeni osservati. Per quanto riguarda invece la parte organica ci è sembrato opportuno pubblicare intanto alcune delle ricerche relative ad essa, poichè per questa esistevano nella letteratura dati più precisi.

Non riteniamo di dover riassumere qui quanto, in relazione alla chimica organica, è stato messo in rilievo a proposito dell'idruro di calcio, preferendo, anche per ragioni di brevità, considerare strettamente quanto riguarda il nostro argomento.

L'unico lavoro, per quanto ci consta, che riguardi l'azione dell'idruro di calcio sull'acetone è quello di Reich e Serpek [1], che pure avevano fatto oggetto l'idruro di calcio di ricerche più generali. Le esperienze in parola fanno parte, come risulta da una nota apposta dal Prof. Pictet a questo lavoro, di quelle rimaste inedite e in parte incompiute in seguito alla morte del Dr. Reich; questo riteniamo di dover mettere in evidenza, anche perchè ciò può rendere ragione di alcune mancanze di dettagli che non ci hanno permesso, come avremmo desiderato, di ripetere, con la sicurezza di trovarci in identiche condizioni, le esperienze indicate nel citato lavoro; è perciò che per il trattamento citiamo le parole testuali adottate dagli autori menzionati.

Il modo di operare è indicato schematicamente così: « 100 gr. de acétone sont additionnés, par petites portions, de 40 gr. d'hydrure de

(1) Helv. chim. Acta 3, 138 (1920).

calcium finement pulvérisé. Chaque addition provoque un vif dégagement d'hydrogène, et le liquide se réchauffe jusqu'à l'ebullition. On ajoute de l'éther, on filtre, et on soumet le liquide à la distillation fractionnée à la pression ordinaire ».

In questa distillazione Reich e Serpek hanno ottenuto due frazioni principali: una di gr. 10 tra 128-130°, l'altra di 20 gr. tra 226-236°.

In quanto alla prima frazione risultò trattarsi di ossido di mesitile; la seconda frazione costituiva un liquido denso, giallo, e di odore aromatico, la cui analisi ha dato come risultati medi di due determinazioni concordanti:

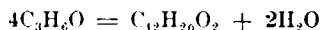
$$C = 73,76\ \% \qquad H = 9,99\ \%$$

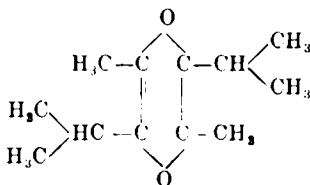
Il peso molecolare, determinato per via crioscopica sulla sostanza sciolta in benzolo, è risultato 195.

Calcolato per $C_{12}H_{20}O_2$:

$$C = 73,40\ \% \quad - \quad H = 10,27\ \% \quad - \quad \text{peso molec. } 196$$

In base a questi dati R. e S. ritengono di essere in presenza di un nuovo corpo originatosi dalla reazione:

$$4C_3H_6O = C_{12}H_{20}O_2 + 2H_2O$$

Quanto alla costituzione, Reich e Serpek, basandosi sulla insolubilità di tale sostanza in bisolfito sodico, sul fatto che non dà combinazioni con la fenilidrazina e con la semicarbazide, che non reagisce con cloruro di acetile e di benzoile, nè con l'anidride acetica, nè col sodio; e che trattandola con una soluzione titolata di bromo nel solfuro di carbonio ne decolora una quantità esattamente corrispondente a 4 atomi, deducevano l'assenza di gruppi ossidrilici e chetonici, l'esistenza di due legami doppi, e da questo infine la formula di costituzione:

```
                  O
                /   \          CH3
         H3C—C       C—CH<
             ||      |         CH3
  H3C                |
     >HC —C       C - CH3
  H3C         \   /
                O
```

Se ora consideriamo la non scarsa letteratura esistente sui prodotti che l'acetone può dare per condensazione in presenza di diversi composti chimici e in diverse condizioni, troviamo numerosi studi i quali portano a concludere che l'idruro di calcio eserciterebbe sulla condensazione dell'acetone un'azione speciale e diversa da quella degli altri mezzi finora impiegati; questo vale per quanto riguarda il composto suddetto, poichè nella formazione dell'ossido di mesitile vi è perfetto accordo col modo di agire di altri agenti di condensazione. E' anche per tale ragione che abbiamo voluto ripetere le esperienze di Reich e Serpek.

Infatti, in riguardo alle ricerche, le quali più facilmente permettono opportuni confronti con i risultati che esporremo in seguito, troviamo che Voelkel [2], lasciando agire calce viva su acetone per alcune settimane, ottenne, spegnendo poi la calce, un olio colorato in giallo che cominciava a bollire a 100° e il cui punto di ebollizione saliva rapidamente a 200°; la maggior parte passava tra 200° e 220°. Fittig [3] intraprese la stessa ricerca, ma senza aggiungere acqua: il suo olio bolliva pure tra 100° e 250°, e per distillazione frazionata a temperatura ordinaria potè scinderlo in ossido di mesitile ed in un olio bollente sopra 200°. Questa parte non fu potuta portare ad un punto di ebollizione costante, ed ogni rinnovata distillazione produceva ulteriore decomposizione.

La parte principale passava tra 210-220°, e una piccola quantità tra 220-230°; entrambe queste frazioni davano risultati analitici approssimativamente concordanti col forone ($C_9H_{14}O$); all'aria il forone ottenuto si colorava in scuro.

Bredt [4] in analoga ricerca lasciava pochi giorni, a contatto con acetone, la calce ben disidratata, in pezzi. Estraendo con etere, distillando questo e frazionando il residuo a pressione ridotta, egli riuscì a ottenere ossido di mesitile, mesitilene e forone, constatando che il forone così ottenuto è identico a quello preparato partendo da etilato sodico ed acetone.

Per tale forone, che Kerp [5] chiamava isoforone, per distinguerlo dal forone di Baeyer [6], ottenuto da acetone con acido cloridrico, Bredt e Rübel [7] proposero il nome di *isoacetoforone*, riserbando a quello di Baeyer il nome *acetoforone*. Oltrechè Bredt e Rübel, anche Kerp e Müller [8] e Knoevenagel e Fischer [9] riconobbero la differenza tra l'acetoforone e l'isoacetoforone.

(2) Ann. **82**, 63 (1852). (3) Ann. **110**, 35 (1859). (4) Ann. **299**, 165 (1898). (5) Ann. **290**, 126 (1896). (6) Ann. **140**, 297 (1866). (7) Ann. **299**, 163, nota 7 (1898). (8) Ber. **15**, 586 (1882). (9) Ann. **299**, 193 (1898).

Per quanto riguarda poi i prodotti a più alto peso molecolare abbiamo gli studi di Pinner [10] eseguiti sui residui della preparazione del forone nella fabbrica Kahlbaum, che portarono ad individuare il composto $C_{12}H_{18}O$, da lui chiamato xilitone (sembra che tale composto fosse stato ottenuto anche da Löwig, e osservato da Weidmann e Schweizer); Kerp e Müller ritennero di aver ottenuto un composto identico nella condensazione dell'acetone con etilato sodico.

Finalmente Knoevenagel in collaborazione con Blach [11] e con Beer [12] studiò i prodotti ad alto punto di ebollizione, che si avevano tanto nella condensazione alcalina quanto nella condensazione acida dell'acetone.

I prodotti superiori all'isoacetoforone, nella condensazione mediante alcali risultarono essere due xilitoni diversi tra loro e dallo *xilitone* ottenuto nella condensazione mediante acidi. Tutti e tre risultarono inoltre diversi dal composto isomero isobutenildimetilcicloesenone ($C_{12}H_{18}O$), ottenuto per sintesi da Knoevenagel e Schwarz [13] partendo da etere acetacetico, acetoforone ed alcoolato sodico.

Nella tabella I riassumiamo i risultati ottenuti da Knoevenagel e Beer in riguardo ai prodotti della condensazione con acido cloridrico.

TABELLA I.

	Punto ebolliz	Formula	Designazione
I	120-121° (11 mm.)	$C_{15}H_{14}O_2$	—
II	127-128° (11 mm.)	$C_{12}H_{18}O$	xilitone
III	137-138° (11 mm.)	$C_{12}H_{[illegible]}O$ (?)	—
IV	141-142° (11 mm.)	non analizzato	—
V	127-128° (10 mm.)	$C_{15}H_{14}$	—
VI	140-141° (10 mm.)	$C_{21}H_{28}$ (?) $C_{18}H_{[illegible]}$ (?)	—

(10) Ann. **297**, 185 (1897). (11) Ber. **39**, 3451 (1906). (12) Ber. **39**, 3457 (1906). (13) Ber. **39**, 3441 (1906).

Alcune delle caratteristiche dei varii xilitoni, la cui esistenza venne stabilita da Knoevenagel, sono riassunte nella tab. II, dove riuniamo anche le proprietà dell'isobutenildimetilcicloesenone.

TABELLA II.

	Isobutenil-dimetilcicloesenone	α-isoxilitone	β-isoxilitone	xilitone
Punto di ebolliz.	133° (12 mm.)	117-119° (11 mm.)	129-130° (11 mm.)	127-128° (11 mm.)
Ossima	p. f. 98°	oleosa	oleosa	oleosa
Idrazone	—	—	—	oleoso
Fenilidrazone	p. f. 80-81°	—	—	oleoso
Semicarbazone	p. f. 168-169°	p. f. 158-159°	p. f. 175°.	p. f. 150°

Secondo Pinner ([14]) lo xilitone bolle, sotto la pressione ordinaria. a 251°-252°.

Riassumendo, i prodotti di condensazione dell'acetone, con sicurezza ottenuti prima delle ricerche di Reich e Serpek, erano i seguenti:

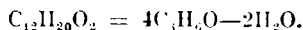
Ossido di mesitile (mesitone) ([15]) $C_6H_{10}O = 2C_3H_6O - H_2O$

Acetoforone, **Isoacetoforone** } $C_9H_{14}O = 3C_3H_6O - 2H_2O$

xilitone, **α-isoxilitone**, **β-isoxilitone** } $C_{12}H_{18}O = 4C_3H_6 - 3H_2O$

Mesitilene $C_9H_{12} = 3C_3H_6O - 3H_2O$

Le ricerche di Reich e Serpek aggiungerebbero l'altro:

$$C_{12}H_{20}O_2 = 4C_3H_6O - 2H_2O.$$

([14]) Ber. **15**, 586 (1882). ([15]) Denominazione proposta da *Knoevenagel*.

Premesso questo, che spiega anche la direzione in cui noi abbiamo eseguito le ricerche, passiamo ad esporre le nostre esperienze.

2. L'idruro di calcio da noi impiegato è quello della « Elektrochemische Werke » di Bitterfeld ([16]); l'acetone, ripetutamente purificato, disidratato e distillato, bolliva tra 56°,3-56°,5.

Il trattamento dell'acetone con idruro di calcio finemente polverizzato veniva fatto entro un palloncino munito di tappo e di valvola Bunsen. Le modalità di questo trattamento sono state talvolta cambiate nelle varie esperienze, per cercare da un lato di ottenere gli stessi risultati di Reich e Serpek, dall'altro di vedere come variava, a seconda delle condizioni, la composizione del prodotto ottenuto.

Diciamo subito che operando in diversi modi più che una differenza sostanziale nelle qualità dei prodotti ottenuti, noi abbiamo potuto constatare una variazione nelle proporzioni dei prodotti stessi ([17]). Quindi esporremo partitamente le singole preparazioni, riunendo poi i risultati ottenuti in riguardo alla composizione delle frazioni prese in esame.

Prima preparazione.

Durata: 40 ore circa.
Acetone impiegato: gr. 70 circa.
Idruro di calcio: gr. 25 circa.

L'idruro di calcio, introdotto a piccole porzioni nell'acetone, provocava vivace reazione con svolgimento notevole di idrogeno e di calore. Per evitare che il liquido riscaldandosi raggiungesse la temperatura di ebollizione, il palloncino era tenuto immerso in acqua fredda.

Dopo aggiunto l'idruro, seguitavano a svolgersi bollicine gassose, ed anche dopo parecchie ore si notava reazione.

Il liquido inoltre cominciava ad esalare un odore analogo alla menta (mentre diminuiva sempre più quello dell'acetone), ed andava assumendo una colorazione giallastra.

Alla fine del tempo sopraindicato abbiamo decomposto l'idruro ancora inalterato, con aggiunta di acqua, goccia a goccia.

([16]) Tale idruro può ritenersi contenga circa il 97°,5 % di idruro puro. ([17]) Anche Kerp e Müller (Ann. 299, 193) nella preparazione dell'isoforone mediante etilato sodico e acetone avevano osservato che interrompendo la reazione dopo 4-5 giorni si ottiene quasi esclusivamente ossido di mesitile e minime quantità di isoforone, accanto a tracce di sostanze a elevato punto di ebollizione; dopa 8-10 giorni si ottiene in prevalenza isoforone; dopo 2-3 settimane si ha in prevalenza xilitone.

Separata la parte liquida, oleosa, mediante ripetute estrazioni eteree, e svaporato l'etere, abbiamo sottoposto il liquido a distillazione frazionata sotto la pressione ordinaria, come avevano fatto Reich e Serpek.

Durante la distillazione il liquido andava colorandosi sempre più in bruno, con liberazione di piccole quantità di acqua tra 210-220°.

Avremmo probabilmente potuto in gran parte ovviare a tale inconveniente distillando a pressione ridotta, come da precedenti sperimentatori era stato fatto già nella distillazione dei prodotti ottenuti da acetone con altri condensanti, però non sarebbe allora stato possibile stabilire un netto confronto dei nostri risultati con quelli di Reich e Serpek. Per lo stesso motivo abbiamo preso in speciale esame le frazioni tra 226° e 236°, e quelle contigue.

Nella seguente tabella III sono riportate le singole frazioni raccolte, con opportune annotazioni relative.

TABELLA III. – *Distillazione frazionata.*

Temp. di distill.	Quant. distillate	Annotazioni
55-70°	piccola quantità	Acetone: passata la magg. parte tra 55-59°.
70-100°	poche goccie	
100-145°	gr. 5,5	La temp. di distillaz. si mantiene abbastanza stabile, verso 130°: la maggior parte di liquido, odorante di menta è passata tra 128-135°.
145-200°	gr. 2	Liquido di odore analogo al precedente e di color leggermente verdastro.
200-226°	gr. 6	Liquido dell'odore di geranio: passa in massima parte tra 205-212°.
226-236°	gr. 1,2	Il liquido è giallo, denso, ed odora di geranio.
236-255°	gr. 5,5	Il liquido è debolmente aranciato, ed odora di olio di geranio.
residuo resinoso	gr. 1 circa	

A proposito del residuo resinoso aggiungiamo che, analogamente a quanto aveva osservato Fittig nel trattamento di acetone con calcio, ogni distillazione ripetuta sulle singole frazioni produceva ulteriori decomposizioni.

Seconda preparazione.

Durata: 150 ore circa.
Acetone: 170 gr.
Idruro di calcio: 39 gr. circa.

Si è seguito lo stesso procedimento descritto nella preparazione precedente; soltanto non è stata aggiunta l'acqua per decomporre l'idruro rimasto inalterato.

TABELLA IV. - *Distillazione frazionata.*

Temp. di distill.	Quant. distillate	Annotazioni
55-67°	gr. 13,6	Acetone inalterato.
67-100°	gr. 3	
100-145°	gr. 16	Passato in gran parte tra 127-132°.
145-210°	gr. 22	Passato la maggior parte tra 155-166° e 204-209°.
210-223°	traccie	
223-226°	gr. 3	Liquido giallo.
226-235°	gr. 2,4	» giallo, denso.
235-255°	gr. 11,5	» arancio.
residuo resinoso	gr. 6 circa	

Terza prepazione.

Durata: 31 ore circa.
Acetone: 50 gr.
Idruro di calcio: 20 gr. circa.

L'aggiunta dell'idruro questa volta fu fatta più lentamente (entro mezz'ora), cosicchè il liquido si riscaldò solo di pochi gradi. Agitando di tanto in tanto, notammo che dopo 4 ore l'odore di acetone era quasi scomparso, mentre si sentiva assai spiccato l'odore di menta.

Il giorno seguente il liquido aveva assunto il colore giallo caratteristico dei prodotti superiori e presentava odore penetrante di menta piperita.

TABELLA V. – *Distillazione frazionata.*

Temp. di distill.	Quant. distillate	Annotazioni
55-70°	gr. 2,7	Acetone inalterato.
70-100°	piccola quantità	
100-135°	gr. 7	La parte maggiore di liquido è passata tra 128-131°.
135-150°	gr. 3,7	
150-202°	gr. 3,2	La parte maggiore di liquido è passata tra 155-165°.
202-212°	gr. 2	La parte maggiore di liquido è passata tra 202-207°.
212-226°	traccie	Si ha liberazione minima di acqua.
226-236°	gr. 2	Liquido giallo passato la maggior parte tra 230-234°.
236-255°	gr. 1,4	Liquido giallo, passato la maggior parte tra 218-252°.
residuo resinoso	gr. 1 circa	

Quarta preparazione.

Durata: circa 1 ora.
Acetone: 150 gr.
Idruro di calcio: 60 gr.

Per questa prova abbiamo proceduto come per la seconda.

TABELLA VI. - *Distillazione frazionata.*

Temp. di distill.	Quant. distillate	Annotazioni
55-65°	gr. 71,5	Acetone inalterato.
65-100°	gr. 22,3	
100-145°	gr. 6,3	Passata la maggior parte tra 129-136°.
145-170°	gr. 6	
—	—	Rimane nel palloncino una porzione di liquido (gr. 0,1 circa) giallo, non distillabile.

Quinta preparazione.

Durata: ore 15 circa.
Acetone: 150 gr.
Idruro di calcio: 40 gr. circa.

Quest'ultima esperienza è stata fatta aggiungendo all'acetone rapidamente porzioni di idruro, agitando, cosicchè si aveva riscaldamento del liquido fino all'ebollizione, e vivacissimo sviluppo di idrogeno: dopo una diecina di minuti si poteva già distinguere l'odore dei vapori di ossido di mesitile, misti a quelli d'acetone.

Abbiamo lasciato a sè per il tempo indicato e alla fine della esperienza il contenuto del palloncino presentava l'aspetto di una poltiglia giallo-verdastra.

Dopo evaporazione dell'etere, rimasero gr. 57,2 di olio grezzo, non contenente affatto acetone.

Le frazioni ottenute presentavano inoltre gli stessi caratteri organolettici di quelle corrispondenti, ottenute nelle precedenti esperienze

Tabella VII. - *Distillazione frazionata.*

Temperature	Quantità distill.
75-100°	gr. 5,3
100-135°	» 6,7
135-197°	» 4
197-212°	» 2
212-226°	» 7,4
226-236°	» 9,2
236-271°	» 16,9
271-321° (Temp. massima)	» 4
residuo resinoso	gr. 1 circa

In questa preparazione si sono ottenuti, in quantità relativamente più alta che nelle altre, prodotti bollenti a temperatura elevata; questi potrebbero essere altri xilitoni isomeri, o prodotti di condensazione superiori, finora poco noti. Knoevenagel e Beer nella condensazione dell'acetone con acido cloridrico ottennero pure prodotti che distillavano a tali temperature; ad essi sarebbe risultata la formazione probabile di idrocarburi superiori.

3. Delle frazioni ottenute nelle preparazioni ora descritte, meritava anzitutto la nostra attenzione quella fra 226-236°, inquantochè il nuovo composto era stato da Reich e Serpek identificato in tale frazione; è già però da notare che nelle nostre esperienze la parte distillata tra quelle due temperature è assai minore, proporzionalmente, di quella ottenuta dai due citati sperimentatori; da questo punto di vista dovremmo quindi già ritenere di non aver potuto, malgrado i ripetuti tentativi, lavorare nelle stesse loro condizioni.

Ad ogni modo su tali frazioni abbiamo eseguito alcune combustioni che in genere hanno dato risultato abbastanza concordante. Facciamo

espressamente rilevare che ben raramente è stata raggiunta tale concordanza anche dai precedenti osservatori che hanno studiata la condensazione dell'acetone in presenza di varie sostanze, poichè il frazionamento non riesce ben netto, e in ogni caso per ottenere questo occorrono quantità di sostanze relativamente grandissime. Abbiamo accompagnato le determinazioni analitiche con determinazioni di peso molecolare, facendole per via crioscopica sulla sostanza sciolta in benzolo.

Da 4 combustioni eseguite sulla frazione 226-236° della prima preparazione abbiamo ottenuto in media:

C = 78,07 %   H = 9,80 %

e per il peso molecolare 172,3.

Dalla stessa frazione per la II preparazione abbiamo ottenuto:

C = 77.97 %   H 10,10 % peso molecolare 170

E' notevole il fatto che ridistillando dopo un certo tempo la frazione 145-210° (circa 20 gr.) di questa preparazione abbiamo ottenuto poco meno di 2 gr. di frazione 226-236°, la quale ci ha dato i seguenti risultati:

C = 78.5 %   H = 9,98 %

Per la solita frazione 226-236° della terza preparazione si è avuto:

C = 78,14 %   H = 10,19 % peso mol. 168,4.

I dati analitici precedenti, mostrano chiaramente che i valori trovati per il carbonio sono molto superiori a quelli ottenuti da Reich e Serpek, pur essendo abbastanza concordanti i dati relativi all'idrogeno; anche i risultati delle determinazioni di pesi molecolari sono assai divergenti da quello dei citati sperimentatori.

Tanto le percentuali di idrogeno e carbonio, quanto i pesi molecolari ricavati, fanno supporre che si sia in presenza di un miscuglio contenente isoforone, ma su questo non insistiamo. Piuttosto aggiungiamo che per un migliore approfondimento dell'indagine abbiamo esaminato anche alcune delle frazioni che passavano sopra 236°, e che erano presumibilmente ricche in xilitoni.

Riuniamo nella seguente tabella i risultati ottenuti, unendo a questi per brevità quelli ricavati dall'esame di frazioni inferiori, e preci-

samente tra 202-212°, che era a presumere contenessero principalmente isoacetoforone.

I dati relativi a quest'ultima frazione si riferiscono a prodotto ridistillato.

TABELLA VIII.

Preparazione	Porz. distillate tra 202-212°			Porz. distillate 236-255°		
	C	H	peso mol.	C	H	peso mol.
I	—	10.12 %	138,9	80,98 %	10,12 %	182
II	78,20 %	10,18 %	138	81.05 %	10,11 %	— ([18])
III	77,97 %	10,10 %	139	79,35 %	10,28 %	178

Da questa tabella si deduce che in effetto tra 202-212° passa quasi esclusivamente isoacetoforone, poichè ad esso corrispondono i dati:

$$C = 78,26\ \%\qquad H = 10,14\ \%\ \text{peso mol. } 138.$$

Per quanto poi riguarda la frazione 236-255° appare trattarsi di xilitoni, corrispondenti ai dati teorici di $C_{12}H_{18}O$:

$$C = 80,9\ \%\qquad H = 10,1\ \%\ \text{peso mol. } 178.$$

Ancora rimaneva a chiarire un altro punto, relativo alle ricerche di Reich e Serpek: il fatto cioè che il composto da essi ottenuto aveva presentato una serie di reazioni negative che noi già abbiamo elencato in principio del lavoro.

A tal fine, considerati i risultati già ottenuti ed ora esposti, abbiamo pensato di limitare le prove alla reazione con la semicarbazide: ciò specialmente in riguardo al fatto che i semicarbazoni degli xilitoni sono composti ben cristallizzati ed ottenibili con relativa facilità.

([18]) Una frazione, ottenuta nella stessa esperienza, e bollente tra 236° e 248°, ha dato, per il peso molecolare, il valore 177.

Diciamo subito che, tanto per le frazioni 226-236°, quanto per le superiori, abbiamo ottenuto dopo nn certo numero di giorni reazione completa, ed abbiamo potuto escludere la presenza (in tutto o in parte) di sostanze, che non si combinassero alla semicarbazide.

Tali semicarbazoni abbiamo preparato, seguendo il metodo indicato da Knoevenagel, ossia aggiungendo al liquido oleoso, soluzione acquosa satura di cloridrato di semicarbazide, un po' di acetato sodico, ed una certa quantità di alcool.

Dopo alcuni giorni, tanto dalle frazioni bollenti tra 226-236°, quanto da quelle oltre 236°, vennero ottenuti semicarbazoni cristallizzati, la cui precipitazione venne favorita per aggiunta di poca acqua. Notiamo espressamente che in seguito a questa aggiunta di acqua non si ebbe separazione di olio.

Date le quantità di frazioni a disposizione, non abbiamo potuto per tali semicarbazoni eseguire una accurata purificazione: nella tabella che segue sono contenute le indicazioni relative ai punti di fusione di questi semicarbazoni.

TABELLA IX.

Preparazione	Frazioni 226-236°	Frazioni oltre 236°
I	Inizio fus. 162° Fine » 168°	Inizio fus. 162° Fine » 163°,5
II	Inizio fus. 164° Fine » 168°	
III	Iniz. fus. 161°,5 Fine » 165°	Inizio fus. 162° Fine » 165°

In base ai dati precedenti, confrontati con i punti di fusione dei semicarbazoni, considerati nella tabella II, e considerato il fatto che nella condensazione alcalina si formano in generale l'α- ed il β-isoxilitone, non ci sembra fuor di luogo ritenere che possa trattarsi di miscugli di tali due composti, ed eventualmente di altri.

Ad ogni modo, nei riguardi delle esperienze di Reich e Serpek sarebbe anche bastata la semplice constatazione della formazione di composti con la semicarbazide.

4. Dal complesso delle ricerche ora esposte appare già probabile che nella sua azione sull'acetone l'idruro di calcio si comporti analogamente all'ossido di calcio, e più specialmente a quelle sostanze, che per azione dell'acqua danno idrato di calcio.

Per chiarire anche questo punto abbiamo eseguito la seguente esperienza con:

Acetone ed ossido di calcio.

Acetone: gr. 200.
Ossido di calcio: gr. 100.
Durata 9 ore.

La reazione si è fatta avvenire mantenendo l'acetone, mediante bagno maria, all'ebollizione in presenza della calce, con refrigerante a ricadere.

Dopo 5 ore di ebollizione la massa aveva assunto una colorazione giallastra; dopo 9 ore non si osservava più condensazione di vapori nel refrigerante.

Fatta al solito, alla fine dell'esperienza, l'estrazione con etere, si è sottoposto poi il liquido a distillazione frazionata.

TABELLA X.

Temp. di distill.	Quant. distillate	Annotazioni
75-100°	gr. 1,5	Acetone inalterato.
100-135°	gr. 11,5	La maggior parte è passata tra 129-135°.
135-150°	gr. 6,4	
150-202°	gr. 10,8	» » » » 165-170°.
202-214°	gr. 7,9	» » » » 203-207°.
214-223°	traccie	
223-226°	gr. 0,4	
226-236°	gr. 3,4	» » » » 229-235°.
236-275° (temp. massa)	gr. 9,2	
residuo resinoso	gr. 0,6	

Le precedenti frazioni presentavano gli stessi caratteri organolettici delle corrispondenti otteuute con idruro.

Inoltre l'analisi ha fornito i seguenti risultati:

TABELLA XI.

Frazione	202-212°	C = 78,14 %	H = 10,18 %	peso mol. = 141
»	226-236°	C = 78.09 %	H = 10,15 %	» = 164,6
»	236-275°	C = 80,83 %	H = 10,12 %	» = 177

I dati precedenti (tab. XI) portano alla conclusione che le frazioni 202-212°, 226-236°, ed oltre 236°, ottenute con calce, non sono sensibilmente differenti da quelle ottenute con l'idruro; non abbiamo perciò ritenuto opportuno il preparare anche i semicarbazoni.

Vogliamo piuttosto rilevare, e questo vale anche per i dati ottenuti dalle combustioni eseguite sulle frazioni 226°-236° ottenute con idruro di calcio, che i dati spettanti al carbonio appaiono essere relativamente bassi in confronto di quelli spettanti agli xilitoni. Possiamo notare a questo riguardo che Fittig su frazione ottenuta con ossido di calcio e acetone tra 220°-230° trovava: C = 78.0 % e H = 9,8 %.

5. Stabilito così che nelle esperienze da noi eseguite l'azione dell'idruro di calcio non appariva essere, almeno qualitativamente, essenzialmente differente da quella dell'ossido di calcio, abbiamo voluto fare qualche raffronto, mettendo a reagire, in condizioni abbastanza comparabili, acetone sia con idruro di calcio, che con calcio metallico, con ossido e con carburo di calcio ([19]). Per quanto riguarda le quantità di queste sostanze, le abbiamo scelte in modo che potessero togliere all'acetone quantità all'incirca uguali di acqua, supposto naturalmente che la reazione avvenisse in modo completo.

I risultati ottenuti sono riuniti nella seguente tabella, in riguardo alla quale facciamo notare che i tempi di reazione sono stati scelti, per alcune delle sostanze, maggiori che per l'idruro, allo scopo di dare

([19]) Il calcio e il carburo di calcio erano già stati precedentemente sperimentati, ma era stato ottenuto in grande prevalenza ossido di mesitile.

il tempo anche a queste di esplicare una certa azione; inoltre aggiungiamo che il calcio era aggiunto sotto forma di raspatura, mentre idruro, ossido e carburo di calcio (commerciale) erano stati polverizzati.

QUANTITÀ IMPIEGATE		I. acetone gr. 50 CaH_2 gr. 20	II. acetone gr. 50 Ca gr. 20[20]	III. acetone gr. 50 CaO gr. 53	IV. acetone gr. 50 CaC_2 gr. 32
Tempo di reazione		30h,45'	90h,15'	92h —	90h,45'
Frazioni ottenute	100-128°	gr. 3,5	gr. 7,7	gr. 5,2	gr. 4.3
	128-135°	» 3,5	» 4,8	» 3,7	tracce
	135-150°	» 3,7	» 3.9	» 2,4	» 2
	150-202°	» 3,2	» 2,5	» 1,6	—
	202-212°	» 2,0	» 0.3	» 0,2 (202-226°)	—
	212-226°	tracce	» 0,3		—
	226-236°	gr. 2.0	» 0,4	» 0.3	—
	236-255°	» 1,4	» 1,6	» 1,0	—
	(128-255°)	Totale gr. 20,3	Totale gr. 21,8	Totale gr. 14,6	Totale gr. 6,5
	res. resin.	» 1	» 0.3	» 0.2	gr. 0,2

Sembra a noi di poter dedurre da quanto è riportato in questa tabella che l'idruro di calcio agisca più energicamente delle altre sostanze considerate: circa tre volte più rapidamente del calcio, e notevolmente più dell'ossido e del carburo; quest'ultimo sarebbe anzi il meno efficace.

Per estendere il confronto anche nei riguardi della qualità di alcune frazioni ottenute nelle esperienze ora citate, abbiamo eseguito al-

[20] Dopo 24 ore non si notava ancora alcun cambiamento appariscente di odore e di colore. L'odore di menta cominciò a manifestarsi solo dopo due giorni e mezzo.

cune ricerche supplementari, dell'indole di quelle già esposte, e riuniamo i risultati di esse nella Tabella XII.

TABELLA XII.

Frazioni	Combustioni C	Combustioni H	Peso mol.	Semicarbazoni
226°-236° - Ca	78,5 %	10,13 %	160	164°,5 inizio fus. 169°,2 fine »
236°-255° CaO	80,95 %	10.13 %	184	—
236°-255° Ca	80,99 %	10.14 %	176	166° inizio fus. 168° fine

Riassunto e conclusioni. — Riassumendo quanto è stato esposto in questa Nota, abbiamo che:

1. Sono state eseguite esperienze sulla azione dell'idruro di calcio sull'acetone in diverse condizioni per cercare di riprodurre le condizioni in cui hanno lavorato Reich e Serpek.

2. Si sono eseguite sui prodotti di distillazione, combustioni, determinazioni di peso molecolare e preparazioni di semicarbazoni.

3. È stato confrontato il comportamento dell'idruro di calcio con quello dell'ossido, tanto distillando frazionatamente i prodotti ottenuti, quanto eseguendo, anche in questo caso, combustioni e determinazioni di peso molecolare.

4. Il confronto di comportamento è stato esteso ad altri composti del calcio e al calcio metallico, istituendo anche il confronto della diversa reattività degli agenti di condensazione considerati, riferendosi alla valutazione delle quantità delle diverse frazioni ottenute.

Per quanto riguarda poi le conclusioni, pur rimettendo qualche conclusione più generale a quando avremo ultimato le esperienze che abbiamo in corso su altri composti organici, crediamo per ora di poter trarre, da quanto è stato esposto, le seguenti:

1. Il composto osservato da Reich e Serpek deve secondo noi riferirsi a condizioni speciali di esperienza, che a noi non è riuscito forse riprodurre.

2. Dalle nostre esperienze risulta altresì che con l'idruro di calcio si hanno in generale i composti e i fenomeni che accompagnano la condensazione dell'acetone in presenza di ossido di calcio ed anche di calcio.

3. Come Reich e Serpek avevano asserito, non sembrano manifestarsi, almeno in grado apprezzabile, proprietà riducenti dell'idruro di calcio, mentre questo si è dimostrato energico agente di condensazione.

4. Dall'esame della quantità di prodotti di condensazione formata è da dedurre che fra le varie sostanze esaminate contenenti calcio, l'idruro è in grado eminente il più efficace.

Abbiamo in corso esperienze su altri chetoni, sia grassi che aromatici, ed altre abbiamo intenzione di intraprenderne su composti di varia natura, tra i quali alcuni già esaminati da Reich e Serpek; su queste speriamo di poter riferire tra breve.

Pisa. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Gennaio 1924.

GIUA Michele e DE FRANCISCIS Vittorio. — Azione del cloruro di ossalile sui naftoli.

In una nota di vari anni or sono ([1]) veniva indicato come per azione del cloruro di ossalile sull'etere etilico del β-naftolo si formi il 4,5-benzocumarandione-2,3, che si può considerare il lattone di un acido ossinaftilgliossilico.

Infatti, come i lattoni, questo corpo è solubile anche a freddo nelle soluzioni alcaline, tanto che nel lavoro accennato esso si separava trattando il liquido etereo di estrazione con una soluzione al 25 % di potassa caustica.

In seguito il benzocumarandione fu ottenuto per altra via da Fries e Frellstedt ([2]) mentre H. Staudinger, E. Schlenker e H. Goldstein ([3]) l'ottennero facendo agire il cloruro di ossalile sugli eteri del β-naftolo ed R. Stollè ([4]) ciclizzando il cloruro dell'acido β-naftilossalico per riscaldamento a pressione ridotta a circa 160°.

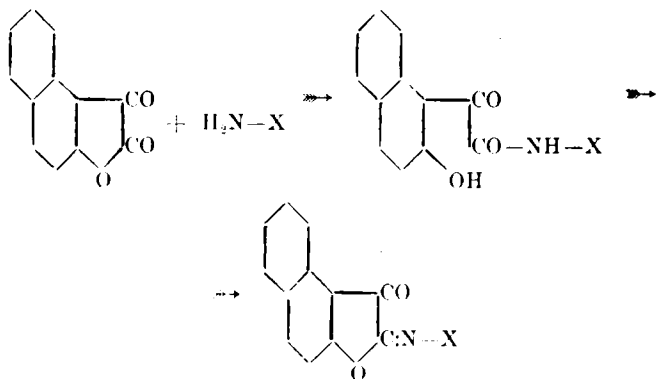
In questa nota, oltre ad un metodo pratico per preparare con ottimo rendimento il 4,5-benzocumarandione-2,3 vengono descritti anche varii derivati di questa sostanza.

([1]) Questa Gazzetta, **47**, I, 51 (1917). ([2]) Ber., **54**, 715 (1921). ([3]) Helvetica chim. Acta, **4**, 934 (1921). ([4]) Ber., **54**, 1213 (1921).

Tale metodo consiste nel riscaldare a b. m. una miscela equimolecolare di β-naftolo e cloruro di ossalile in soluzione nel solfuro di carbonio; si ha subito un abbondante sviluppo di acido cloridrico a causa della formazione, in una prima fase, del cloruro dell'acido β-naftolossalico; quando la reazione tende a moderarsi si aggiunge una piccola quantità di cloruro di alluminio [5], la cui presenza è sufficiente per iniziare la seconda fase della reazione, pure accompagnata da sviluppo di acido cloridrico.

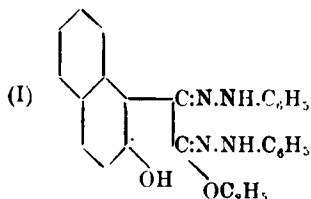
Studiamo anche il comportamento del benzocumarandione con alcune basi organiche, cioè: anilina, o-toluidina, o-fenilendiammina, semicarbazide e fenilidrazina. L'azione delle basi, anche organiche, si manifesta con l'apertura dell'anello lattonico che poi si chiude per azione prolungata della base e del calore, Quando si tratta il benzocumarandione sospeso nell'alcool con una base organica nel rapporto molecolare 1:1 il dichetone, che è colorato in giallo-rosso, passa lentamente in soluzione e si ottiene un liquido incolore o pochissimo colorato in giallo; qualche volta precipita una sostanza bianca che è probabilmente l'ammide sostituita dell'acido ossinaftilgliossilico. In seguito ha luogo l'eliminazione di una molecola d'acqua (o di alcool, poichè l'apertura dell'anello ciclico avviene pure per lunga ebollizione del benzocumarandione coll'alcool) con formazione del prodotto di condensazione fra il gruppo amminico ed un gruppo chetonico. La reazione, nel caso della eliminazione di acqua col carbonile in posizione 2, si può rappresentare con lo schema seguente:

CO / CO / O + H_2N-X → CO / CO—NH—X / OH →

→ CO / C:N—X / O

[5] In questa reazione il cloruro di alluminio esercita un'azione alquanto diversa da quella che esplica nella reazione di Friedel e Crafts, perchè non dà luogo alla formazione del composto di addizione intermedio, essendo sufficiente 1/20 della quantità teorica di cloruro di alluminio per catalizzare la seconda fase della reazione.

Per azione della fenilidrazina sopra il detto benzocumarandione si forma il monofenilidrazone, mentre facendo reagire 2 molecole di fenilidrazina con una del cumarandione si ottiene un difenilidrazone contenente una molecola di alcool in più dell'osazone che corrisponde al benzocumarandione.

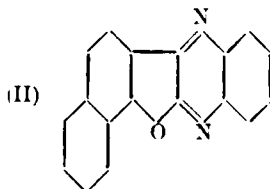
La formula del detto derivato si può interpretare con lo schema seguente:

(I) [formula: naftalene con OH; $C:N.NH.C_6H_5$ / $C:N.NH.C_6H_5$ / OC_2H_5]

Questo composto è stabile e cristallizza dal benzene con una molecola del solvente di cristallizzazione, che perde per riscaldamento a 100°.

Il comportamento del benzocumarandione e la facile apertura dell'anello per azione di alcune basi, come nel nostro caso la fenilidrazina, presenta interesse specialmente dopo le ricerche di K. v. Auwers ([6]) sull'influenza dei sostituenti in posizione 2 sull'apertura dell'anello furanico dei cumaranoni.

Mentre il cloruro dell'acido β-naftolossalico si trasforma facilmente nel 4,5-benzocumarandione-2,3, il cloruro dell'acido α-naftolossalico si ciclizza assai difficilmente. e dà solo con scarsissimo rondimento il 6,7-benzocumarandione-2,3.

Detto benzocumarandione l'abbiamo individuato attraverso il suo prodotto di condensazione con l'o-fenilendiammina; insieme ad esso si ottiene un prodotto resinoso, contenente anche solfo, la cui presenza rende difficile la purificazione del benzocumarandione. Questo reagisce però facilmente, in soluzione alcoolica, con l'o-fenilendiammina, formando la 6,7-benzocumarofenazina:

(II) [formula: N, O, N]

([6]) J. prakt, 106, 2?1 (1923).

La formazione di composti solforati nella reazione di Friedel e Crafts si verifica qualche volta a causa di una reazione secondaria ([7]); nel nostro caso, decomponendo con acqua ed acido cloridrico il prodotto della reazione si ha un notevole sviluppo di acido solfidrico.

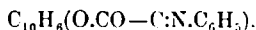
Nè si ottengono migliori risultati facendo avvenire la reazione in presenza di un solvente diverso, come per es: l'etere di petrolio.

PARTE SPERIMENTALE.

Condensazione del cloruro di ossalile col β-naftolo.

Gr. 54 di β-naftolo, disciolti in 150 cc. di solfuro di carbonio, si trattano con gr. 50 di cloruro di ossalile; immediatamente si ha una reazione vivace con sviluppo di calore e di acido cloridrico. La reazione procede per qualche tempo finchè non diminuisce lo sviluppo dell'acido cloridrico; dopo un'ora circa si aggiungono gr. 2 di cloruro di alluminio, per il che la reazione si avviva notevolmente, e si separa lentamente una sostanza rossastra che si filtra alla pompa e si cristallizza dall'acido acetico. Fonde a 180-181° con decomposizione e corrisponde al 4,5-benzocumarandione-2,3 descritto nella nota precedente. Rendimento l'85 % del teorico.

Anile del 4,5-benzocumarandione-2,3

$$C_{10}H_6(O.CO-C:N.C_6H_5).$$

Gr. 5 di benzocumarandione e gr. 2,34 di anilina si riscaldano a ricadere con 50 cc. di alcool etilico al 95 %; dopo poco si separa una sostanza giallo-chiara che cristallizza dal benzene in aghi gialli. Dopo varie cristallizzazioni dallo stesso solvente fonde a 126-127° con debole decomposizione.

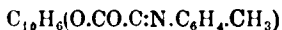
trov. % : N 5,23.

per $C_{18}H_{11}O_2N$ calc. : 5,12.

([7]) Cfr. le osservazioni di P. G. Montagne in Rec. trav. chim., **40** 348 (1921).

La sostanza è solubile in benzene, cloroformio, acetone, etere ed alcool, poco in etere di petrolio; con acido solforico concentrato dà una colorazione rosso-oscura intensa.

o-Metilanile del 4,5-benzocumarandione-2,3

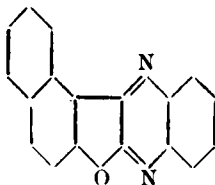
$C_{10}H_6(O.CO.C:N.C_6H_4.CH_3)$

Gr. 2,5 di benzocumarandione, sospesi in 30 cc. di alcool etilico, si trattano con gr. 1,35 di o toluidina e si fanno bollire in apparecchio a ricadere per circa 1 ora. Si separa un corpo giallo che, cristallizzato dal benzene, fonde a 166-167°.

trov. %: N 5,15.

per $C_{19}H_{13}O_2N$ calc. : 4,91.

La sostanza è solubile in benzene, acetone ed etere, poco in alcool ed in etere di petrolio; con acido solforico concentrato dà una colorazione rossa intensa.

4 5-Benzocumarofenazina :

N N O

Gr. 5 di benzocumarandione sospeso in 50 cc. di alcool si trattano con gr. 2,7 di o-fenilendiammina e si riscalda a b. m. per alcune ore in apparecchio a ricadere.

Dopo poco si separa una sostanza che cristallizza dall'acido acetico glaciale in aghetti giallo-aranciati, che fondono a 286-287°.

trov. %: N 10,21.

per $C_{18}H_{10}ON_2$ calc. : 10,40.

La sostanza è solubile a caldo in alcool, etere, cloroformio, acetone e benzene, poco in etere di petrolio; con acido solforico concentrato dà una colorazione azzurra intensa.

Monosemicarbazone del 4,5-benzocumarandione-2,3

$C_{10}H_6(O.CO.C:N.NH.CO.NH_2)$

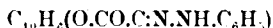
Gr. 2 di benzocumarandione, sospesi in 30 cc. di alcool etilico. gr. 1,1 di cloridrato di semicarbazide e gr. 1,3 di acetato sodico, si riscaldano lungamente a b. m.; dopo raffreddamento si separa una sostanza giallo-chiara che filtrata, lavata con alcool e seccata pesa gr. 1,2. Cristallizza dall'acido acetico glaciale in aghetti giallo-dorati che fondono a 240-241°.

trov. %: N 16,59.

per $C_{13}H_9O_3N_3$ colc. : 16,50.

La sostanza è solubile in benzene e acetone, poco in alcool, etere solforico ed etere di petrolio; con acido solforico concentrato dà una colorazione rosso-aranciata.

Monofenilidrazone del 4,5-benzocumarandione-2,3

$C_{10}H_6(O.CO.C:N.NH.C_6H_5)$

Gr. 5 di benzocumarandione, sospesi in 50 cc. di alcool etilico, si trattano con gr. 2,7 di fenilidrazina e si fa bollire a ricadere per circa 1 ora; dopo raffreddamento, la sostanza separatasi si cristallizza dall'alcool e si ottiene in aghetti giallo-rossastri che fondono a 226-227°.

trov. %: N 9,94.

per $C_{18}H_{12}O_2N_2$ calc. : 9,72.

La sostanza è solubile a caldo in benzene, cloroformio, alcool ed etere, poco in etere di petrolio; con acido solforico concentrato dà una colorazione rosso-violetta.

Osazone del β-naftolossietildichetone (formula I).

Gr. 5 di benzocumarandione, sospesi in 50 cc. di alcool, si fanno bollire a lungo con gr. 5,4 di fenilidrazina: dopo raffreddamento si separa una sostanza colorata in rosso, raggrumata in forme di palline (pesa gr. 10 e fonde grezza a 120°). Dal benzolo, in cui è alquanto solubile a caldo, cristallizza in fini aghetti bianchi che, riscaldati rapida-

mente, fondono a 165-166° con debole decomposizione. Il benzolo dal quale si è cristallizzato il prodotto è colorato in rosso e per concentrazione separa del monofenilidrazone impuro.

Il corpo bianco che fonde a 165-166°, riscaldato in stufa a 100° perde rapidamente benzolo e si trasforma in una massa vetrosa colorata in giallo rossastro.

trov.% : C 76,51 76,39; H 5,9 5,9; N 11,39 11,46; C_6H_6 15,02.
per $C_{32}H_{30}O_2N_4$ calc. : C 76,46; H 5,97; N 11,16 C_6H_6 15,54.

La sostanza è molto solubile in alcool acetone ed etere, alquanto in benzene e cloroformio, poco in etere di petrolio. Con acido solforico concentrato dà una colorazione rosso-bruna.

Picrato del 4,5-benzocumarandione-2,3.

Si forma riscaldando quantità equimolecolari di benzocumarandione e di acido picrico in soluzione alcoolica. Per raffreddamento si separa una massa colorata in giallo-chiaro che, cristallizzata dall'alcool, fonde a 109°.

trov. % : N 9.67.
per $C_{18}H_9O_{10}N_3$ calc. : 9,8.

Si scioglie facilmente in alcool, benzene, acetone, cloroformio ed acido acetico; con l'acido solforico concentrato dà a freddo una intensa colorazione rossa.

Condensazione del cloruro di ossalile coll'α-naftolo.

Gr. 27 di α-naftolo, disciolti in 100 cc. di solfuro di carbonio, si trattano con gr. 25 di cloruro di ossalile e si riscalda a b. m. per qualche tempo; quando diminuisce lo sviluppo di acido cloridrico si aggiungono 2 gr. di cloruro di alluminio ben polverizzato e si lascia procedere lentamente la reazione per alcune ore. Indi si distilla il solfuro di carbonio, si aggiunge acqua ed alcune goccie di acido cloridrico e si estrae con etere. Distillato l'etere resta un residuo oleoso che lentamente solidifica.

Si tratta con soluzione al 25 % di idrato sodico e la soluzione filtrata, dopo diluizione, si acidifica con acido cloridrico diluito. Si ottiene una massa semipastosa che si cristallizza dapprima dall'acido acetico diluito e poi dal benzene. Si ottiene così una sostanza giallo-dorata che fonde a 146-147° con decomposizione.

Con acido solforico concentrato dà una colorazione rosso-bruna.

Gr. 2 di questo corpo e gr. 1,1 di o-fenilendiammina si fanno bollire con 50 cm^3 di alcool in apparecchio a ricadere. Dopo poco si separa un corpo rosso, il quale cristallizza dall'acido acetico glaciale in begli aghetti colorati in rosso-granato, che fondono a 232-233°; la sostanza corrisponde all'analisi alla 6-7-benzocumarofenazina (form. II).

trov. %: N 10,55.

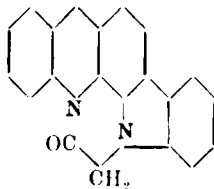
per $C_{18}H_{10}ON_2$ calc. : 10,40.

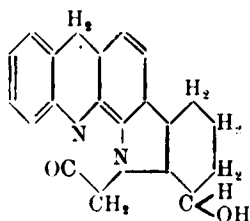
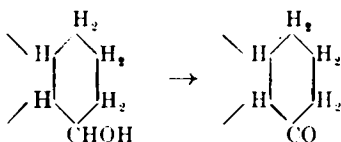
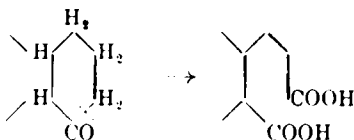
E' poco solubile a freddo nei solventi organici.

Con acido solforico concentrato dà una colorazione rosso bruna intensa.

Torino. — Laboratorio di Chimica Organica del R. Politecnico. Gennaio 1924

OLIVERI-MANDALÀ E. — Sulla formula di costituzione della stricnina. - (Nota III).

Le esperienze e le osservazioni fatte nelle due Note a questa precedenti [1] sulla stricnina e sulla base isomera, l'isostricnina, ci suggeriscono una revisione alla formula di struttura della stricnina. La costituzione di questo interessante alcaloide fu data, è più che un decennio, da Perkin e Robinson [2], i quali, appoggiandosi segnatamente ai lavori di Hanssen [3], di Tafel [4] e di Leuchs [5], considerarono il nucleo dell'alcaloide costituito da due complessi, uno chinolinico e l'altro carbazolico, saldati assieme a mezzo di due atomi di carbonio e concatenati con un gruppo chetometilenico:

(1) *Oliveri e Comella*, questa Gazzetta, **53**, 276 (1923) e **53**, 619 (1923). (2) I. Am. Chem. Soc., **97**, 305 (1910). (3) Ber., **20**, 451 (1887). (4) Ann., **301**, 336 (1898). (5) Ber., **42**, 2681 (1909) e seg.

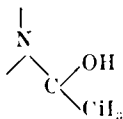
Con la distribuzione degli atomi di idrogeno e del secondo atomo di ossigeno, gli A.A. hanno completato nel seguente modo la formula di struttura della stricnina :

Tale formula strutturistica — la quale è l'unica che fin'ora sia stata assegnata alla stricnina — non riesce a spiegare alcuni fatti osservati da me in collaborazione con G. Comelia (l. c.). Dicevamo allora che stando alla formula di struttura sopra ricordata era d'aspettarsi che per azione degli alogeni in presenza di acqua, del bromo specialmente, si sarebbe passato da un derivato del cicloesanolo ad un derivato del cicloexanone :

da cui si poteva arrivare per ulteriore ossidazione e conseguente rottura dell'anello idroaromatico, ad un derivato bicarbossilico, data la facilità con la quale si ossida un tale aggruppamanto idroaromatico :

oppure erano anche da prevedersi delle trasformazioni sul tipo di quelle osservate da Kötz ([6]) negli anelli idroaromatici. I tentativi da noi fatti,

([6]) Ann., 358, 194 (1907).

in condizioni sperimentali diverse, e con molte cautele, riuscirono sempre negativi; il che non parlerebbe certamente in favore dell'esistenza di un complesso ciclo esanolico e tanto meno di un aggruppnmento alcoolico secondario.

Ci siamo anche largamente occupati nelle Note precedenti citate della questione da lungo tempo dibattuta della funzione del secondo atomo di ossigeno nella molecola della stricnina. Com'è noto, non si è riusciti ancora a risolvere il problema dal lato sperimentale, in quanto che i reattivi comuni, caratteristici per le varie funzioni dell'atomo di ossigeno, si sono mostrati del tutto insufficienti.

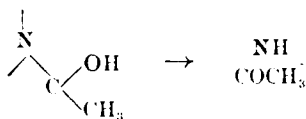
Noi, per considerazioni che quì per brevità omettiamo, perchè esse sono già state fatte nelle Note citate precedentemente, abbiamo creduto di avanzare la ipotesi della esistenza nella molecola della stricnina, dell'aggruppamento seguente:

```
   |
   N
  / \   /OH
     C<
        \CH3
```

il quale, a nostro avviso, rimuove molte delle difficoltà fin qui incontrate nello spiegare il comportamento dell'alcaloide.

Un tale aggruppamento di fatto spiegherebbe:

1) la non reazionabilità dell'ossigeno (il secondo atomo) rispetto ai comuni reattivi;

2) la trasformazione della stricnina nella base isomera: l'isostricnina, in seguito alla seguente transposizione atomica:

```
   |
   N
  / \   /OH          NH
     C<        →     COCH3
        \CH3
```

talchè in base a questa ipotesi l'isomeria dell'isostricnina sarebbe da ricondursi ad una isomeria chimica e non geometrica, come alcuni A.A. ammettono;

3) la comparsa della funzione chetonica nelle esperienze eseguite da Minunni e da Ciusa (¹), probabilmente anche in virtù della transposizione sopra ammessa;

(¹) Questa Gazzetta, **30**, 52 (1900) e **41**, 38 (1911).

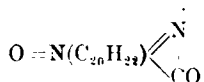
4) l'attività ottica delia stricnina e la mancanza di potere rotatorio neli'isostricnina. In appoggio a tale ipotesi, citiamo alcune esperienze da noi fatte e riportate nelle due Note precedentemente citate, e cioè:

a) che l'isostricnina reagisce con la semicarbazide, dando un semicarbazone, mentre non dà le reazioni caratteristiche del gruppo aldeidico;

b) che l'isostricnina monstra, a differenza della base isomera: la stricnina, proprietà basiche molto spiccate;

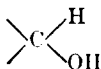
c) che la base, contrariamente al comportamento della stricnina, svela col reattivo di Grignard un atomo di idrogeno attivo;

d) che infine il secondo atomo di azoto dell'isostricnina monstra un comportamento chimico differente da quello della stricnina, poichè mentre quest'ultima con l'acqua ossigenata al 3 $^0/_0$ fornisce un aminoossido, l'ossistricnina [8]:

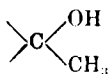
$$O = N(C_{20}H_{22}) \left\langle \begin{matrix} N \\ CO \end{matrix} \right.$$

l'isostricnina non reagisce con l'acqua ossigenata [9]

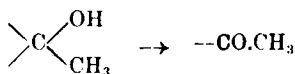
Tutti questi fatti si possono mettere in accordo con la esistenza nella molecola dell'Isostricnina di un gruppo carbonilico e di un gruppo immidico, alla loro volta provenienti dall'aggruppamento da noi ammesso nella molecola della stricnina.

Uno degli argomenti su cui abbiamo precedentemente insistito, a conferma delle nostre vedute, era quello che riguardava l'attività ottica delle due basi isomere in questione. L'attività ottica della stricnina, in base alla formula di Perkin e Robinson, a principio riportata, sarebbe dovuta a quell'atomo di carbonio che determina la funzione alcoolica secondaria:

$$> C \left\langle \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \right.$$

laddove, secondo noi, l'atomo di carbonio asimmetrico sarebbe quello dell'aggruppamento seguente:

[8] *Pichtel* e *Mattison*. Ber.. **38**, 2782 (1905). [9] *Oliveri* e *Comella*, l. c.

$$>C<^{OH}_{CH_3}$$

Ove perciò risultasse fondata la nostra supposizione, nel passaggio dalla stricnina all'isostricnina isomerà:

$$>C<^{OH}_{CH_3} \rightarrow -CO.CH_3$$

era d'aspettarsi in quest'ultima base la mancanza di attività ottica.

Una tale esperienza probativa per il problema postoci, si presentava di un certo interesse, tanto più poi che nella letteratura abbiamo trovato delle discordanze sperimentali nella misura di attività ottica dell'isostricnina; poichè, mentre Pichtet e Baconescu ([10]) dicono che l'isostricnina è otticamente inattiva, d'altra parte più recentemente Leuchs e Nitschke ([11]) trovano che la base in questione ha un debole potere rotatorio. Ad eliminare ogni incertezza noi abbiamo eseguite con ogni accuratezza una serie di determinazioni polarimetriche sopra parecchi preparati di isostricnina, determinazioni che si trovano riportate nella seconda Nota ([12]).

Da queste risultò che effettivamente in molti campioni non si riscontrarono traccie di potere rotatorio, laddove in altri, forse a causa d'impurezze, si osservò una debolissima attività ottica.

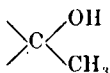
Ora le esperienze sopra raccolte assieme alle altre considerazioni da noi svolte in questa e nelle altre due Note precedenti, c'inducono pertanto a modificare nella formula di struttura proposta per la stricnina da Perkin e Robinson, qualche gruppo funzionale, e per conseguenza a rettificare, in armonia colle nostre vedute, l'aggruppamento scheletrico dell'alcaloide.

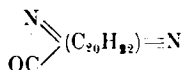
Allo scopo ricordiamo che nell'ossidazione dell'ossistricnina in soluzione acquosa ed a freddo con permanganato potassico, si ottenne l'anno passato lo stesso acido $C_{21}H_{20}O_6N_2$ già ottenuto da Leuchs ([13]) per azione del permanganato potassico in soluzione acetonica su la stricnina. Operando a caldo, coll'impiego sempre dell'ossistricnina, e del permanganato di potassio, si ebbe invece un acido amorfo, molto sensibile all'azione dell'acido cloridrico, tanto più se concentrato, di

([10]) Ber., **38**, 2787 (1905). ([11]) Ber., **55**, 3171 (1922). ([12]) Questa Gazzetta, **53**, 622 (1923). ([13]) Loc. cit.

forte odore indolieo, il quale diede col legno di abete la nota reazione caratteristica del pirrolo e suoi derivati. Questo acido che non si rinsci ad ottenere cristallino, nè allo stato di perfetta purezza in modo da avere risultati sicuri nelle analisi, per distillazione del suo sale di calcio fornì l'indolo.

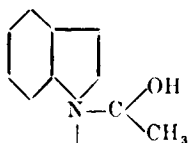
L'avere ottenuto dall'ossidazione dell'ossistricnina un derivato dell'indolo, a nostro parere, non è senza importanza, in quanto è la prima volta che si ha la prova diretta dell'esistenza di un complesso indolieo, nella graduale demolizione della molecola della stricnina ([14]), onde richiamando quanto prima è stato ammesso, cioè l'esistenza del gruppo:

$$>C<\begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix}$$

legato per una valenza ad un atomo di azoto che non può essere quello del gruppo chetometilenico:

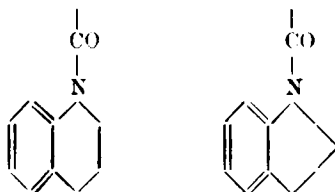
$$\begin{matrix} N \\ OC \end{matrix}>(C_{20}H_{22})\equiv N$$

([14]) Abbiamo accennato nelle Note precedenti come la graduale demolizione della molecola della stricnina per mezzo degli ossidanti, benchè tentata da varii **AA.** non ha dato risultati soddisfacenti. Uno fra gli acidi più importanti ottenuti dalla demolizione del nucleo della stricnina, avrebbe potuto essere quello ottenuto da Hansen (Ber., **18**, **1777** e **1917** (1885) nell'ossidazione dell'alcaloide in soluzione solforica con acido cromico. La formula dell'acido, secondo Hanssen, è $C_{16}H_{18}N_2O_4$. Confrontata con quella detla stricnina $C_{21}H_{22}N_2O_2$ viene da osservare che si sono ossidati in questa ultima cinque atomi di carbonio, onde si potrebbe pensare alla esistenza di un gruppo C_6H_5 ossidabile esistente nella molecola della stricnina. L'acido di Hanssen però non è stato in seguito ottenuto da altri sperimentatori e nemmeno noi nel ripetere quelle esperienze siamo stati più fortunati. Questo acido fornì per distillazione secca con polvere di zinco, il carbazolo (Loebisch o Schoop Monatsch, **7**, **613** (1886) che servì di base a Perkin e Robinson per la costruzione della formula della stricnina.

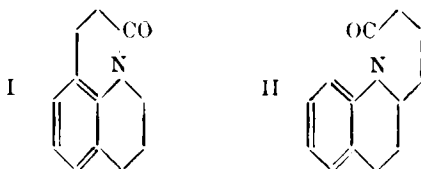
Si trovano anche descritte nella letteratura una sostanza della formula $C_{11}H_{11}NO_3$. H_2O ottenuta da Plugge (Ber., **16**, 2683 (1883) e da Hanriot (Comp. rend., **96**, **1671**, (1883), ed un acido a dieci atomi di carbonio $C_{10}H_5N_3O_8$ preparato da Tafel (Ber., **26**, 334, (1893), del quale si sa soltanto che esso contiene due nitro gruppi, due ossidrili ed un carbossile. Infine più recentemente Leuchs ed allievi hanno ottenuto l'acido stricnionico $C_{21}H_{20}O_6N_2$ dall'ossidazione della stricnina con permanganato potassico in soluzione acetonica, l'acido stricninolico $C_{21}H_{22}O_6N_2$ per riduzione del primo e lo stricninolone $C_{19}H_8O_4N_2$ per scissione con gli acidi della sostanza precedente (Ber., **41**, 1711, (1908); **43**, 2417, (1910); **52**, 1443, (1919) ecc.).

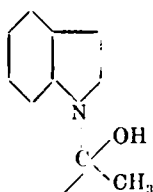
ne segue cbe in una parte della molecola della stricnina con molta probabilità può essere contenuto il seguente aggruppamento:

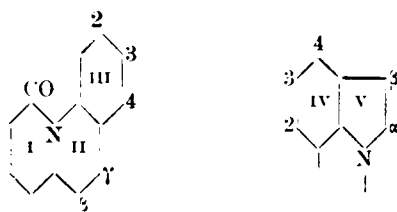
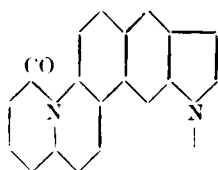
N—C(OH)(CH$_3$)

con un atomo di azoto pure terziario.

Ove poi si voglia completare la struttura scheletrica della stricnina, senza per nulla presumere di volere con ciò risolvere il problema, ancora molto lontano, dalla formula definitiva dell'alcaloide, noi ci serviremo delle esperienze e delle osservazioni del Tafel ([15]). Secondo il quale nella stricnina è d'ammettere l'esistenza o di un anello della tetraidrochinolina o quello del diidroindolo:

CO — N   CO — N

In considerazione però della percentuale d'idrogeno contenuta nella stricnina e dei prodotti di riduzione cui questa dà luogo, l'A. preferisce il 1° aggruppamento, quello chinolinico, che lo completa in modo da avere uno dei due seguenti gruppi piperidonici:

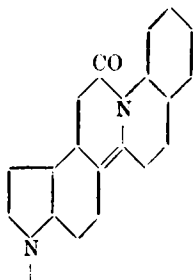
I   CO N   II   OC N

([15]) Ann., **264**, 33 (1891); **268**, 235 (1895); **301**, 285 (1898).

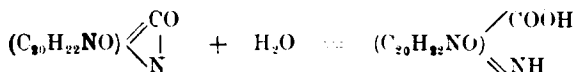
Noi possiamo completare la formula della stricnina servendoci di uno dei due suddetti aggruppamenti piperidonici ammessi da Tafel, e dell'altro aggruppamento indolico:

che noi. per quanto precedentemente abbiamo detto, si è creduto ammettere nella molecola della stricnina.

Or si rileva facilmente che a volere, almeno per due atomi di carbonio, saldare il complesso indolieo con l'aggruppamento piperidonico, è da scartare l'aggruppamento I, perchè esso contiene 12 atomi di carbonio, cosicchè verrebbe a mancare un atomo di carbonio a C_{21} della stricnina. Fra tutti i casi teoreticamente possibili, per cui possa avvenire la saldatura a mezzo di due atomi di carbonio in comune, fra i due complessi indolieo III e piperidonico II, noi per brevità consideriamo soltanto quelli che conducono ad una formula meglio corrispondente al comportamento generale dell'alcaloide. Numerando nel modo sotto riportato ed i nuclei e le posizioni dei due aggruppamenti:

si otterrà per saldatura degli atomi di carbonio 2-3 dell'aggruppamento indolico, con gli atomi di carbonio 3-4 dell'aggruppamento piperidonico, il seguente schema:

il quale però mancherebbe di un anello benzenico libero, ciò che non sarebbe in accordo col comportamento della stricnina, la quale dà derivati solforici, nitrici, alogenati, ecc. ([16]). Un tale nucleo benzenico invece risulterebbe dall'unione degli atomi di carbonio 3-4 del complesso indolico e di quelli β-γ del nucleo I piperidonico, così come risulta dallo schema:

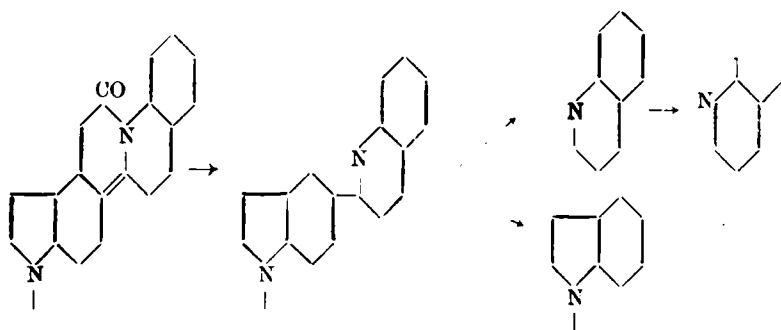
CO

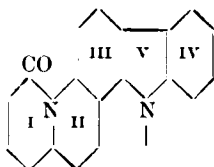
N

N

Questo aggruppamento fra l'altro urta contro questa difficoltà. Poichè la stricnina con soda alcoolica ([17]) addiziona al gruppo >N—CO— gli elementi dell'acqua per trasformarsi in stricnolo ed acido stricnico:

$$(C_{20}H_{22}NO)\left\langle\begin{matrix}CO \\ | \\ N\end{matrix}\right. + H_2O = (C_{20}H_{22}NO)\left\langle\begin{matrix}COOH \\ NH\end{matrix}\right.$$

a quest'ultimo acido si dovrebbe assegnare in base alla formula precedente, una formula tale, dalla quale sembrerebbe facile potere ottenere per ulteriore ossidazione qualche derivato della chinolina od anche della piridina; fatto fin qui mai osservato nei varii tentativi di ossidazione dell'acido stricnico:

([16]) *Hanriot*, Bull., **41**. 325 (1884); *Loebisch* e *Scop*, Monatsch, **6**. 857 (1885); *Leuchs* e *Schneide*. Ber., **41**, 4393 (1908); **42**, 2681 (1909). ([17]) *Loebisch* e *Schoop*, Monatsch., **7**, 75 (1886).

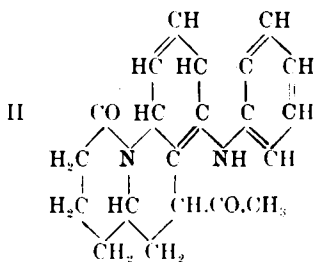
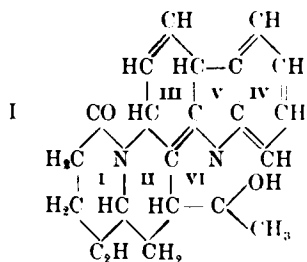
CO
N
N
→
N
N
N → N
N

Escluso per questi motivi tale aggruppamento, una formula che meglio fra le altre corrisponde al comportamento generale dell'alcaloide è quella che risulta dal concatenamento di due atomi di carbonio dei posti 3-4 dell'anello III, con quelli α-β dell'anello V dell'indolo, di guisa che si perviene all'aggruppamento scheletrico seguente:

CO III V IV
I N II N

dal quale poi si otterrebbe la formula strutturistica completa della stricnina (I) e quindi quella dell'isostricnina (II):

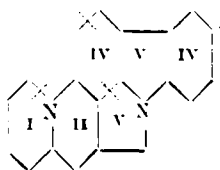
I

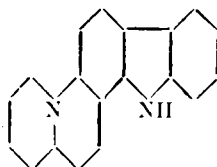
CH CH
HC HC—C CH
III V IV
CO HC C C CH
H_2C N C N CH
I II VI OH
H_2C HC HC—C
CH_3
C_2H CH_2

II

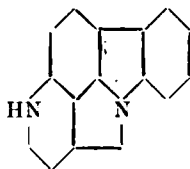
CH CH
HC HC C CH
CO HC C C CH
H_2C N C NH CH
H_2C HC $CH.CO.CH_3$
CH_2 CH_2

La formula della stricnina da noi proposta fondamentalmente non molto differisce da quella di Perkin e Robinson, benchè questi A.A. siano partiti da considerazioni e premesse diverse. Epperò con tale formula noi non presumiamo affatto di spiegare tutto il comportamento di questo interessante alcaloide, la cui conoscenza è tutt'ora incompleta, a ragione senza dubbio delle grandi difficoltà sperimentali che si incontrano nell'attacco della complessa molecola della stricnina: anzi è da sperare che dalle belle ricerche in corso di Leuchs ed allievi, come anche da quelle di Ciusa, si potranno trarre delle conclusioni più sicure sulla conoscenza della costituzione della stricnina. Allo stato attuale delle nostre conoscenze, abbenchè incomplete e frammentarie noi crediamo che la formula sopra ammessa possa riuscire a spiegare molti fatti, in armonia col comportamento generale della base.

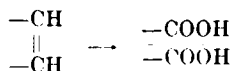
Così, a dare uno sguardo all'aggruppamento della stricnina, risulta che le rotture dei diversi anelli che ne costituiscono lo scheletro, avverebbero secondo le seguenti linee punteggiate:

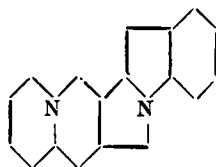
IV V IV
N
I II V N

Per rottura del nucleo VI e conseguente transposizione atomica si passerebbe alla isostricnina:

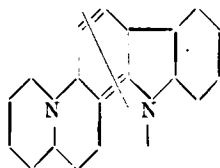
N NII

dalla quale risulta l'aggruppamento indolico libero che forse, fra l'altro meglio potrebbe spiegare la facile resinificabilità della base.

L'acido stricnico, il quale si forma per idrolisi del gruppo >N—CO, cioè per rottura dell'anello I, avrebbe allora il seguente aggruppamento:

HN N

e l'acido stricninonico che secondo Leuchs, si formerebbe dalla stricnina per ossidazione dell'aggruppamento:

$$\begin{array}{l} -CH \\ \parallel \\ -CH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} -COOH \\ -COOH \end{array}$$

sarebbe costituito nel seguente modo:

N N

mentre dalla rottura degli anelli 3-6, in seguito a forte ossidazione:

N N

riuscirebbe facile spiegare la formazione di derivati dell'indolo nei processi di ossidazione da noi tentati, ed il fatto che non si è mai

riusciti ad isolare altri prodotti, probabilmente in seguito alla facile ossidabilità dell'altro gruppo della molecola: l'aggruppamento piperidonico [18].

Palermo. — R. Università. Giugno **1924**.

[18] In questa Gazzetta nel fascicolo di marzo u. s. pag. 202 *Ciusa* e *Scagliarini* richiamarono le esperienze da loro eseguite sull'isostricnina nella quale ammettono la esistenza di un idrossile, pel fatto che la base dà un derivato benzoilico.

A noi pare che questa esperienza non sia abbastanza positiva, perchè anche lo imido gruppo, da noi ammesso, può benzoilarsi.

In merito poi all'osservazione fatta dagli AA., da parte mia, come del resto appare ancora evidente in questa Nota, non si è avuta mai la più lontana idea di invadere il campo dell'Egregio Collega.

DIRETTORE: **Prof. Domenico Marotta**

Roma, 1924 - Tip. Editrice "Italia", - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo l
breviazioni sotto indicate e tacendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero
l volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897).
Il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume.
.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo.

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov. %: C 71.42 H 4,77 N 20.00;
per $C_{25}H_{20}ON_6$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

nalyst . . . . - The Analyst.
nn. . . . . - Liebig's Annalen dar Chemie.
nn. Chim. . . . . - Annales de Chimie.
nn. chim. anal. chim. appl. . . . - Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
nn. chim. applicata . . . . - Annali di Chimica applicata.
nn. fals. . . . . - Annales des falsifications.
rch. farm. sper. . . . . - Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
rch. Pharm. . . . . - Archiv der Pharmazie.
tti accad. Lincei . . . . - Atti della R. Accademia dei Lincei.
tti soc. ital. progresso sci. . . . - Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
er. . . . . - Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
er. pharm. Ges. . . . . - Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
iochem. Z. . . . . - Biochemische Zeitschrift.
ull. soc. chim. . . . . - Bulletin de la Société chimique de France.
ull. soc. chim. Belg. . . . . - Bulletin de la Société chimique de Belgique.
ul. soc. chim. Romania . . . . - Buletinul societàtei de chimie din Romania.
hem. News . . . . - Chemical News and Journal of Physical Science.
hem. Zentr. . . . . - Chemisches Zentralblatt.
hem. Ztg. . . . . - Chemiker Zeitung.
himie & Industrie . . . . - Chimie & Industrie.
ompt. rend. . . . . - Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
lektrochem. Z. . . . . - Elektrochemische Zeitschrift.
azz. chim. ital. . . . . - Gazzetta Chimica Italiana.
iorn. chim. ind. applicata . . . . - Giornale di chimica industriale ed applicata.
elvetica chim. Acta . . . . - Helvetica Chimica Acta.
on Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. - Iron and Steel Institute. Carnegie Scholarship Memoirs.
. Am. Chem. Soc. . . . . - Journal of the American Chemic al Society.
. Chem. Soc. . . . . - Journal of the Chemical Society (London).
. chim. phys. . . . . - Journal de chimie physique.
. pharm. Belg. . . . . - Journal de pharmacie de Belgique.
. prakt. Chem. . . . . - Journal für praktische Chemie.
. Soc. Chem. Ind. . . . . - Journal of the Society of Chemical Industry.
olloid-Z. . . . . - Kolloid-Zeitschrift.
onatsh . . . . - Monatshefte fur Chemie.
on. scient. . . . . - Moniteur scientifique.
harm. Post . . . . - Pharmaceutische Post.
harm. Ztg. . . . . - Pharmaceutische Zeitung.
adium. . . . . - Radium.
ec. trav. chim. . . . . - Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
ev. prod. chim. . . . . - Revue des produits chimiques.
end. accad. Lincei . . . . - Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
taz. sper. agrar. ital. . . . . - Stazioni sperimentali agrarie italiane.
. anal. Chem. . . . . - Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem. . . . . - Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem. . . . . - Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem . . . . - Zeitschrift für physiologischeuchemie.

ANNO LIV. AGOSTO 1924 Fasc. VIII.

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle del Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Charrier e Beretta. — Ossidazione di o-chinoni. (3-VII-924).

Charrier e Beretta. — Nitroazobenzoli. (3-VII-924).

Charrier e Gallotti. — Acidi fenilen-2-N-ariltriazolilenglicolici. (3-VII-924).

Clementi A. e Cantamessa Giulia. — Le leggi che regolano la deamidazione dell'asparagina. (30-VI-924).

Fernandes L. — Separazione del torio dallo zirconio e dalle terre rare trivalenti. (20-VII-924).

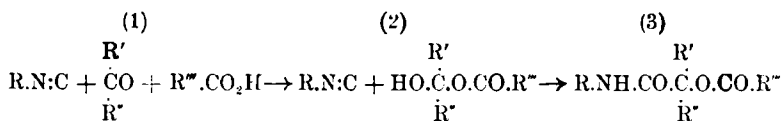
Gastaldi C. — Azione del nitrossile sulle α-chetoaldeidi. (4-VII-924).

Levi G. R. — Identità cristallografica delle due forme di ossido mercurico. (14-VII-924).

Rastelli G. — Comportamento di alcuni fenilidrazoni sciolti in solventi alogenati. (7-VII-924).

PASSERINI Mario. — Sopra gli isonitrili. - VIII. Ancora della reazione con aldeidi o chetoni in presenza di acidi organici.

Descrivo in questa nota i resultati di alcune esperienze istituite collo scopo di generalizzare la reazione da me trovata, che avviene fra isonitrili aromatici, aldeidi o chetoni in presenza di acidi organici e che secondo quanto precedentemente descrissi ([1]) si può esprimere con il seguente schema:

$$\underset{(1)}{R.N:C} + \underset{R''}{\overset{R'}{\dot{C}O}} + R'''.CO_2H \rightarrow R.N:C + \underset{(2)}{HO.\underset{R''}{\overset{R'}{\dot{C}}}.O.CO.R'''} \rightarrow \underset{(3)}{R.NH.CO.\underset{R''}{\overset{R'}{\dot{C}}}.O.CO.R'''}$$

In un primo tempo le aldeidi o i chetoni formerebbero con gli acidi organici dei prodotti di addizione della struttura (2) i quali a loro volta reagendo con gli isonitrili produrrebbero delle arilamidi di acilossiacidi (3).

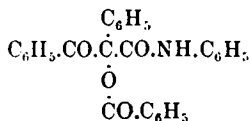
Il prodotto intermedio della reazione non è stato fino ad oggi potuto isolare, però la sua formazione è molto verosimile e alcune esperienze chimico fisiche istituite in proposito fanno sperare fin d'ora che se ne possa accertare l'esistenza.

Le presenti ricerche dimostrano che, salvo qualche eccezione, la reazione presenta carattere di generalità e viene estesa anche alle aldeidi della serie alifatica che finora non erano state esperimentate e che la reazione avviene egualmente anche impiegando coppie di aldeidi e acidi e di chetoni e acidi derivanti da radicali organici diversi, mentre le coppie di dette sostanze adoprate nelle precedenti reazioni presentavano se non sempre identità, pure simiglianza dei rispettivi radicali.

Ho voluto anche provare il modo di comportarsi dei dichetoni rispetto a questa mia reazione; ho posto cioè a reagire il fenilisonitrile col benzile in presenza di acido benzoico, ma ho dovuto constatare che dei due gruppi chetonici uno solo prende parte alla reazione, infatti

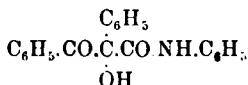
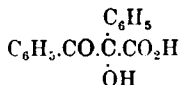
([1]) Questa Gazzetta, 51, II, 181.

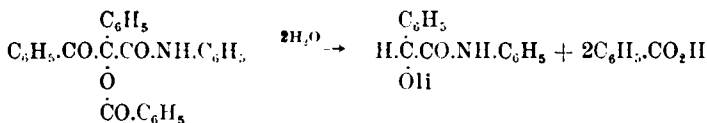
ho ottenuto come prodotto una sostanza cui ho assegnato la costituzione di anilide dell'acido α-fenil-α-benzoil-α-ossi-benzoil-acetico.

$$
\begin{array}{c}
C_6H_5 \\
C_6H_5.CO.\dot{C}.CO.NH.C_6H_5 \\
\dot{O} \\
\dot{C}O.C_6H_5
\end{array}
$$

Per scissione idrolitica avrei dovuto dapprima staccare acido benzoico ed avere l'anilide dell'acido α-fenil-α-benzoil-α-ossi-acetico.

$$
\begin{array}{c}
C_6H_5 \\
C_6H_5.CO.\dot{C}.CO.NH.C_6H_5 \\
\dot{O}H
\end{array}
$$

e in fine l'acido stesso α fenil-α-benzoil-α ossi-acetico:

$$
\begin{array}{c}
C_6H_5 \\
C_6H_5.CO.\dot{C}.CO_2H \\
\dot{O}H
\end{array}
$$

ma la molecola subisce già nella prima idrolisi una alterazione più profonda e si spezza direttamente in due molecole di acido benzoico e una di mandelil-anilide:

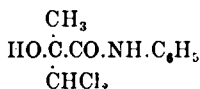
$$
\begin{array}{c}
C_6H_5 \\
C_6H_5.CO.\dot{C}.CO.NH.C_6H_5 \\
\dot{O} \\
\dot{C}O.C_6H_5
\end{array}
\xrightarrow{2H_2O}
\begin{array}{c}
C_6H_5 \\
H.\dot{C}.CO.NH.C_6H_5 \\
\dot{O}H
\end{array}
+ 2C_6H_5.CO_2H
$$

Altre aldeidi e altri chetoni, come è indicato nella tabella più sotto riportata, reagirono col fenilisonitrile e acidi organici e i prodotti ottenuti vennero analizzati e scissi idroliticamonte in modo da riconoscerne i vari aggruppamenti molecolari.

Fra le varie sostanze a carattere aldeidico e chetonico finora esperimentate fanno eccezione la canfora ([2]) e la santonina che nonostante

([2]) È d'altra parte noto che la canfora anche in altri casi si mostra pigra nel reagire.

la loro funzione chetonica non reagirono col fenilisonitrile, la prima in presenza di acido acetico o benzoico, la seconda di acido acetico.

In entrambi i casi le sostanze chetoniche rimasero completamente inalterate mentre l'isonitrile per azione dell'acido benzoico diede in nn caso benzoato di difenil-formamidina e per azione dell'acido acetico nell'altro caso diede formanilide, conformemente a quanto dimostrai in un altro lavoro [3] circa l'azione degli acidi organici sopra gli isonitrili aromatici in assenza di sostanze aldeidiche o chetoniche. Infine ho constatato che anche i chetoni alogenati, i quali con acqua sono capaci di dare degli idrati, reagiscono col fenilisonitrile al modo stesso che gli idrati delle aldeidi alogenate, in assenza di un acido organico, come in altro lavoro è stato dimostrato [4]. Infatti come da fenilisonitrile e idrato di cloralio ottenni la tricloro-lattanilide così da idrato di dicloroacetone asimmetrico e fenilisonitrile ho ottenuto β-β-dicloro-α-ossi-isobutirril anilide.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ HO.\dot{C}.CO.NH.C_6H_5 \\ \dot{C}HCl_2 \end{array}$$

PARTE SPERIMENTALE.

Salicil-α-ossi-isobutirril-anilide (form. I).

Gr. 3 di fenilisonitrile e gr. 4 di acido salicilico vennero disciolti a freddo nella quantità sufficiente di acetone e lasciati in riposo per una settimana. Fatto evaporare l'acetone a temperatura ordinaria, si deposero minutissimi aghetti incolori, che raccolti, lavati con etere e cristallizzati da alcool, fondevano a 118-119°. Il loro peso era gr. 0,60.

Il liquido etereo concentrato depose una massa sciropposa densissima dalla quale per dissoluzione a caldo in alcool e per raffreddamento si separarono gr. 1,15 della stessa sostanza p. f. 118-119°.

Ben purificata da alcool e disseccata nel vuoto fino a peso costante venne analizzata.

trov. %: N 5,10.
per $C_{17}H_{17}O_4N$ calc. : 4,95.

[3] Questa Gazzetta **52**, II, 150. [4] Questa Gazzetta **52**, I. 432.

Il resultato dell'analisi corrisponde quindi col calcolato per la salicil-α-ossi-iso-butirril-anilide.

Per meglio identificarla venne scissa idroliticamente in acido salicilico e in α ossi isobutirril-anilide nel modo seguente: gr. 0,50 di sostanza bolliti per 20' con una soluzione alcoolica concentrata contenente gr. 0,5 di potassa caustica, evaporato l'alcool e aggiunta acqua, diedero un abbondante precipitato cristallino incoloro p. f. 132-133° che venne riconosciuto per α ossi-iso-butirril-anilide anche confrontandolo con un campione di tale sostanza ottenuta per altra via.

Nelle acque madri alcaline della saponificazione venne riscontrata la presenza di acido salicilico.

Benzoil-α-ossi-β-cloro-iso-butirril-anilide (form. II).

Quantità equimolecolari di fenilisonitrile, acido benzoico e monocloroacetone in soluzione di poco etere solforico vennero lasciati a sè per 7 giorni.

Evaporando l'etere a temperatura ordinaria si depose una sostanza cristallina incolora che lavata con etere e da questo solvente cristallizzata, si presentava in minuti aghetti incolori p. f. 97-99° molto solubili nei comuni solventi organici.

Disseccata nel vuoto fino a peso costante all'analisi dette.

trov. %: N 4,81.

per $C_{17}H_{16}O_3NCl$ calc. : 4,56.

Disciolta in alcool venne bollita per due ore con eccesso di acido cloridrico concentrato. Evaporato l'alcool e aggiunta soluzione di carbonato sodico diede un precipitato cristallino che pei suoi caratteri si mostrò identico alla α ossi-β cloro-isobutirril-anilide già conosciuta. Dalla soluzione in carbonato sodico per aggiunta di acido cloridrico precipitò abbondantemente acido benzoico.

Acetil-α-ossi-β-cloro-isobutirril-anilide (form. III).

La reazione venne eseguita mescolando quantità equimolecolari di fenilisonitrile, monocloroacetone e acido acetico in soluzione eterea come nel caso precedente. Evaporando l'etere a temperatura ordinaria dopo circa una settimana rimase una sostanza sciroppposa appena colorata in

paglierino che non fu possibile ottenere allo stato cristallino non ostante le varie prove fatte con molti solventi.

Data la difficoltà di poter purificare una sostanza di tal natura non potei farne l'analisi ma potei accertare che era costituita da acetil-α-ossi-β cloro-isobutirril-anilide, scindendola idroliticamente con acido cloridrico in soluzione alcoolica come nel precedente caso. Evaporato l'alcool e aggiunta soluzione di carbonato sodico ottenni un precipitato cristallino con p. f. 110° corrispondente all'α-ossi-β-cloro-isobutirril-anilide mentre nelle acque madri alcaline riscontrai la presenza di acido acetico.

Acetil-α-ossi-α-metil-butirril-anilide (form. IV).

La reazione venne eseguita impiegando gr. 3 di fenilisonitrile gr. 2,20 di acido acetico e gr. 5 di metiletilchetone.

Dopo 7 giorni facendo evaporare a temperatura ordinaria l'eccesso di metiletilchetone, si separarono gr. 5 di una sostanza incolora cristallizzata in minuti aghetti molto solubile anche a freddo nei solventi organici.

Venne cristallizzata da acqua: p. f. 71°.

Disseccata nel vuoto fino a peso costante venne analizzata.

trov. %: N 6,16.

per $C_{13}H_{17}O_3N$ calc. : 5,90.

Per idrolisi alcalina la sostanza perde prima acido acetico trasformandosi nell'anilide dell'acido α-ossi-α-metil-butirrico come è descritto qui appresso: gr. 1,65 di sostanza disciolti in poco alcool vennero fatti bollire a ricadere per mezz'ora con gr. 0,5 di idrato potassico. Evaporato il solvente e aggiunta acqua si separò un abbondante precipitato incoloro che cristallizzato da benzolo si presentava in aghetti p. f. 114°.

Da alcool cristallizza in tavolette.

Disseccato nel vuoto venne analizzato.

trov. %: N 7,55.

per $C_{11}H_{15}O_2N$ calc. : 7,25.

Nelle acque madri della saponificazione era contenuto acido acetico.

Bollendo gr. 1 di questo primo prodotto di idrolisi con gr. 3 di potassa in soluzione alcoolica per 24 ore si scinde ancora in anilina e nell'acido α-metil-α-ossi-butirrico, già conosciuto [5]. Questo venne sepa-

(5) *Henry C.*, I, 194, (1899).

rato dal liquido della saponificazione, cacciando prima l'alcool, acidificando poi con acido cloridrico ed estraendo con etere.

La soluzione eterea concentrata depose cristalli incolori che presentavano tutti i caratteri descritti per l'acido α-metil-α-ossi-butirrico.

Acetil-lattaailide (form. V).

Gr. 2 di fenilisonitrile vennero mescolati a freddo con gr. 1,2 di aldeide acetica e gr, 1,2 di acido acetico. Subito cominciò a separarsi una sostanza incolora cristallina. Raccolta e lavata con benzolo pesava gr. 3. Cristallizzata da questo solvente si presentava in aghi setacei incolori p. f. 122°. Disseccata nel vuoto sopra acido solforico venne analizzata.

trov. %: N 7,04.

per $C_{11}H_{13}O_3N$ calc. : 6,76.

La percentuale in azoto trovata corrisponde col calcolato per l'acetil-lattanilide ed inoltre la sostanza bollita per 15' con egual peso di potassa caustica in soluzione alcoolica si scinde in acido acetico che si ritrova nelle acque madri alcaline e in lattanilide che si ottiene precipitata aggiungendo acqua alla soluzione alcalina alcoolica.

La lattanilide così ottenuta resultò identica per i suoi caratteri a quella descritta da Leipen ([6]) e bollita per 2 ore col doppio del proprio peso di potassa caustica in soluzione alcoolica si decompose in anilina che si separa per distillazione in corrente di vapore ed in acido lattico che viene riconosciuto ossidandolo in aldeide acetica per aggiunta di permanganato di potassio alla soluzione alcalina resa acida per acido solforico diluito.

Anilide dell'acido α-fenil-α-benzoil-α-ossibenzoil-acetico (form. VI).

Gr. 3 di benzile vennero disciolti a freddo in etere solforico insieme a gr. 2 di fenilisonitrile e gr. 3 di acido benzoico.

Dopo 10 giorni cominciarono a separarsi dalla soluzione dei grossi cristalli. Fatto evaporare l'etere a temperatura ordinaria si formò una

([6]) Monatsh 9, 48.

abbondante massa cristallina leggermente colorata in bruno che venne raccolta e lavata con etere.

Pesava gr. 6,4 era pochissimo solubile in alcool, cristallizzata da benzolo e decolorata con carbone animale si presentava in minuti prismetti incolori p. f. 194-195° con decomposizione e svolgimento gassoso.

Disseccata a 100° venne analizzata.

trov. %: N 3,62.

per $C_{28}H_{21}O_4N$ calc. : 3,21.

Per una prima scissione idrolitica si dovrebbe giungere alla anilide dell'acido α-fenil-α-benzoil-α-ossi-acetico, però come è detto nella parte generale si giunge invece alla anilide dell'acido mandelico.

L'idrolisi venne eseguita bollendo per dieci minuti gr 1 di prodotto con gr. 0,2 di potassa caustica disciolti in cc. 5 di alcool.

Per aggiunta di acqua precipitò una sostanza incolora che venne cristallizzata da alcool e al punto di fusione: 151-152°, alle sue proprietà e all'analisi venne riconosciuta per mandelil-anilide.

trov. %: C 74,03; H 5,90; N 6,42.

per $C_{14}H_{13}O_2N$ calc. : 74,01; 5,72; 6,17.

Benzoil-m-nitromandelil-anilide (form. VII).

Gr. 10 di fenilisonitrile vennero disciolti in etere solforico insieme a gr. 15 di aldeide m-nitro-benzoica e gr. 12 di acido benzoico.

La soluzione lasciata in riposo in luogo fresco dopo 4-5 giorni cominciò a deporre dei cristalli di aspetto setaceo quasi incolori.

Dopo 18 giorni la sostanza cristallina venne raccolta su filtro e lavata con etere. Pesava circa gr. 10. Concentrando le acque madri eteree dopo altri 7 giorni si ottenne ancora altri 20 grammi di detta sostanza.

Cristallizzata da benzolo si presentava in minuti aghetti incolori p. f. 155-157° solubili in alcool, benzolo e cloroformio.

Disseccata a 100° e poi nel vuoto su acido solforico venne analizzata.

trov. %: N 7,50.

per $C_{21}H_{16}O_5N$ calc. : 7,45.

I valori analitici ben corrispondono a quelli calcolati per la benzoil-m-nitro-mandelil-anilide e per maggior sicurezza la sostanza venne scissa idroliticamente in anilina, acido benzoico e acido m-nitromandelico.

Sostanze poste a reagire	Prodotti ottenuti dalla reazion[e]
$C_6H_5.N:C + CO:(CH_3)_2 + C_6H_5\langle^{CO_2H}_{OH}$ fenilisonitrile — acetone — acido salicilico	I. CH_3 $C_6H_5.NH.CO.\dot{C}.O.CO.C_6H_4.OH$ CH_3 salicil-α-ossi-isobutirril-anilide
$C_6H_5.N:C + CO\langle^{CH_3}_{CH_2Cl} + C_6H_5.CO_2H$ fenilisonitrile — cloracetone — acido benzoico	II. CH_3 $C_6H_5.NH.CO.\dot{C}.O.CO.C_6H_5$ $\dot{C}H_2Cl$ benzoil-α-ossi-β-cloro-isobutirril-anilide
$C_6H_5.N:C + CO\langle^{CH_3}_{CH_2Cl} + CH_3.CO_2H$ fenilisonitrile — cloracetone — acido acetico	III. CH_3 $C_6H_5.NH.CO.\dot{C}.O.CO.CH_3$ $\dot{C}H_2Cl$ acetil-α-ossi-β-cloro-isobutirril-anilide
$C_6H_5.N:C + CO\langle^{CH_3}_{C_2H_5} + CH_3.CO_2H$ fenilisonitrile — metil-etil-chetone — acido acetico	IV. CH_3 $C_6H_5.NH.CO.\dot{C}.O.CO.CH_3$ $\dot{C}_2H_5$ acetil α-ossi-α-metil-butirril-anilide
$C_6H_5.N:C + CH_3.CO.H + CH_3CO_2H$ fenilisonitrile — aldeide acetica — acido acetico	V. H $C_6H_5.NH.CO.\dot{C}.O.CO\ CH_3$ $\dot{C}H_3$ acetil-lattanilide
$C_6H_5.N:C + C_6H_5.CO.CO.C_6H_6 + C_6H_5CO_2H$ fenilisonitrile — benzile — acido benzoico	VI. C_6H_5 $C_6H_5.NH.CO.\dot{C}.O.CO.C_6H_5$ $\dot{C}O$ $\dot{C}_6H_5$ anilide dell'acido α-fenil-α-benzoil-α-ossibenzoil-a[cetico]
$C_6H_5.N:C + C_6H_4\langle^{CHO}_{NO_2} + C_6H_5CO_2H$ fenilisonitrile — aldeide m-nitro-benzoico — ac. benzoico	VII. H $C_6H_5.NH.CO.\dot{C}.O.CO\ C_6H_5$ $C_6H_4.NO_2$ benzoil-m-nitro-mandelil-anilide
$C_6H_5.N:C + CH_2\langle^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CHO + C_6H_5CO_2H$ fenilisonitrile — piperonalio — acido benzoico	VIII. H $C_6H_5.NH.CO.\dot{C}.O.CO.C_6H_5$ $\dot{C}_6H_3\langle^{O}_{O}\rangle CH_2$ anilide dell'ac. 4-5-metilen-diossifenil-1-benzoil-gli[colico]
$C_6H_5.N:C + $ CH_3 / $HO.\dot{C}.OH$ / $CHCl_2$ fenilisonitrile — idrato di dicloro acetone asimmetrico	IX. CH_3 $C_6H_5.NH.CO.\dot{C}.OH$ $\dot{C}.HCl_2$ α-ossi-β-β-dicloro-isobutirril-anilide

ODOTTI OTTENUTI DALLA PRIMA SCISSIONE	PRODOTTI OTTENUTI DALLA SECONDA SCISSIONE
CH_3 $C_6H_5.NH.CO.\dot{C}.OH + C_6H_4\langle^{CO_2H}_{OH}$ $\dot{C}H_3$ α-ossi-isobutirril anilide — acido salicilico	
CH_3 $C_6H_5.NH.CO.\dot{C}.OH + C_6H_5CO_2H$ $\dot{C}H_2Cl$ ssi-β-cloro-isobutirril anilide — ac. benzoico	
CH_3 $C_6H_5.NH.CO.\dot{C}.OH + CH_3CO_2H$ $\dot{C}H_2Cl$ ssi-β-cloro-isobutirril-anilide — acido acetico	
CH_3 $C_6H_5.NH.CO.\dot{C}.OH + CH_3.CO_2H$ $\dot{C}_2H_5$ -ossi-α-metil-butirril-anilide — acido acetico	CH_3 $C_6H_5.NH_2 + HO.\dot{C}.CO_2H$ $\dot{C}_2H_5$ anililina — acido α-ossi-α-metil-butirrico
H $C_6H_5.NH.CO.\dot{C}.OH + CH_3.CO_2H$ $\dot{C}H_3$ lattanilide — acido acetico	
C_6H_5 $C_6H_5.NH.CO.\dot{C}.OH + 2C_6H_5CO_2H$ $\dot{H}$ mandelil anilide — ac. benzoico	
$.NH_2 + C_6H_5CO_2H + C_6H_4\langle^{CH.OH.CO_2H}_{NO_2}$ ilina — ac. benzoico — ac. m-nitro-mandelico	
H $C_6H_5.NH.CO.\dot{C}.OH + C_6H_5CO_2H$ $\dot{C}_6H_3\langle^{O}_{O}\rangle CH_2$ ilide dell'acido 4-5-metilen-diossi-fenil-1-glicolico — ac. benzoico	$C_6H_5.NH_2 + CH_2\langle^{O}_{O}\rangle C_6H_3-CH.OH.CO_2H$ anilina — acido 4-5 metilenidi-ossi-fenil 1-glicolico
CH_3 $C_6H_5.NH_2 + HO.\dot{C}.CO_2H$ $\dot{C}HCl_2$ anilina — ac. α ossi-β-β dicloro-iso-butirrico	

Gr. 5 di sostanza bolliti a b. m. a ricadere per 5 ore con cc. 80 di alcool e cc. 30 di acido cloridrico diedero un liquido che dopo evaporato l'alcool ed aggiunta acqua venne estratto con etere solforico.

L'estratto etereo concentrato e sottoposto a distillazione in corrente di vapore, forni un distillato che conteneva acido benzoico.

La soluzione acquosa residua dall'estrazione con etere venne concentrata a b. m. fino a secchezza.

Durante l'evaporazione si avvertì spiccatissimo l'odore dell'acido benzoico che veniva ancora trascinato dal vapore di acqua.

Il residuo venne estratto più volte con etere solforico.

La soluzione eterea filtrata e concentrata depose una massa cristallina appena colorata in gialletto che ricristallizzata da benzolo si presentava in prismetti p. f. 119°, di reazione fortemente acida, assai solubili in acqua e che presentavano tutti i caratteri descritti [7] per l'acido m nitro mandelico.

Ben disseccata, all'analisi diede i seguenti resultati:

trov. %: N 7,29.

per $C_8H_7O_5N$ calc. : 7,10.

Nel residuo della estrazione con etere venne riscontrata la presenza di anilina.

Aoilide dell'acido 4 5-diossimetilen-fenil-1-benzoil- glicolico (form. VIII).

A gr. 1,6 di fenilisonitrile vennero aggiunti gr. 2,5 di piperonalio, gr. 1,8 di acido benzoico e tanto etere da tenere tutto in soluzione.

Dopo 27 giorni facendo evaporare l'etere alla temperatura ordinaria, si ottenne una massa solida cristallina incolora del peso di gr. 2 che venne lavata con benzolo.

Cristallizzata da benzolo fondeva a 160° e disseccata venne analizzata.

trov. %: N 3,96.

per $C_{22}H_{17}O_5N$ calc. : 3,73.

Corrisponde quindi all'anilide dell'acido 4-5-diossi-metilen-fenil-1-benzoil-glicolico. Gr. 2 in soluzione alcoolica bolliti per 30 minuti con gr. 0,5 di idrato potassico diedero un liquido dal quale cacciato l'alcool e aggiunta acqua si ebbe un precipitato cristallino che venne raccolto e lavato con acqua. Nelle acque alcaline era contenuto acido benzoico.

(7) Ber., **18**. 1181 e **20** 2203. (8) Ber., **14**, 793.

Il precipitato cristallizzato da benzolo e ben disseccato diede resultati analitici corrispondenti per l'anilide dell'acido 4-5-diossi-metilen-fenil-1-glicolico.

trov. %: N 5,40.

per $C_{15}H_{13}O_4N$ calc. : 5,16.

Questo composto fonde a 114°, si presenta in aghetti incolori ed è assai solubile nei comuni solventi organici.

Per identificarlo più esattamente venne scisso in anilina e in acido 4-5-diossi-metilen-fenil-1-glicolico.

La scissione venne fatta bollendo gr. 0,5 dell'anilide con gr. 2,5 di potassa in soluzione alcoolica per due ore e mezzo.

Evaporato l'alcool e aggiunta acqua e acido cloridrico, il liquido ottenuto venne estratto varie volte con etere.

Nelle acque acide residue dall'estrazione era contenuta anilina.

La soluzione eterea evaporata a secchezza e posta in essiccatore su acido solforico nel vuoto ben presto si rapprese in una massa di aghetti incolori che cristallizzati da benzolo fondevano a 152° reagivano fortemente acido, per trattamento con acido solforico concentrato a caldo davano una soluzione color violetto intenso e presentavano tutti i caratteri descritti per l'acido 4-5-diossimetilen-fenil-1-glicolico.

α-ossi-β-β-dicloro-iso-butirril anilide (form. IX).

A gr. 5 di fenilisonitrile vennero aggiunti gr. 6,35 di di-cloro-acetone asimmetrico e gr. 2,5 di acqua.

Il miscuglio lasciato a sè imbrunì lentamente e l'odore di isonitrile rimase persistente. Dopo quattro settimane venne aperto il recipiente ed il liquido lasciato evaporare lentamente all'aria fino a che rimase una massa sciropposa bruna.

Questa venne bollita con acqua in presenza di carbone animale varie volte e il liquido acquoso concentrato depose gr. 1,5 di un composto incoloro che purificato da cloroformio si presentava in prismetti p. f. 132-133°. Disseccato in stufa a 80° per un'ora e quindi nel vuoto venne analizzato.

trov. %: N 5,99.

per $C_{10}H_{11}O_2Cl_2N$ calc. : 5,56.

Gr. 1 del composto riscaldato in tubo chiuso con cc. 10 di acido cloridrico al 50 % a 100° per 20 giorni diedero un liquido che decolorato con carbone animale venne estratto con etere.

Dalla soluzione eterea concentrata si deposero dei cristalli incolori a forma di losanga che asciugati sopra porcellana porosa e lavati con benzolo fondevano a 82-83°.

I suoi caratteri corrispondono a quelli descritti per l'acido α-ossi-β β-dicloro-iso-butirrico (9).

La soluzione cloridrica residua dall'estrazione con etere conteneva anilina.

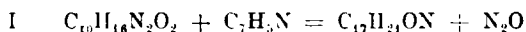
Ringrazio il Dott. Italo Mangani e la signorina Luigia Cini che diligentemente cooperarono a queste ricerche.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori. Marzo 1924.

PASSERINI Mario. — Sopra gli isonitrili. - IX. Reazione del fenilisonitrile con la pernitroso-canfora.

Senza entrare in merito alla dibattuta questione della formula di struttura della pernitroso-canfora (1), descrivo nella presente nota una nuova e interessante reazione che questa sostanza dà col fenilisonitrile.

La reazione procede a freddo in modo assai lento, ma dà un rendimento discreto e il prodotto che si ottiene, resulta dalla condensazione di una molecola di fenilisonitrile con una di pernitroso-canfora, meno una molecola di N_2O.

$$\text{I} \qquad C_{10}H_{16}N_2O_2 + C_7H_5N = C_{17}H_{21}ON + N_2O$$

Lo sviluppo di N_2O che si manifesta anche in altre reazioni della pernitroso-canfora (2), in questo caso non è stato ancora potuto constatare a causa della lentezza della reazione, però se ne trova una conferma nella costituzione del prodotto della reazione stessa.

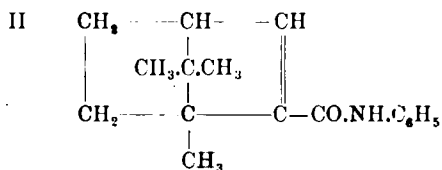
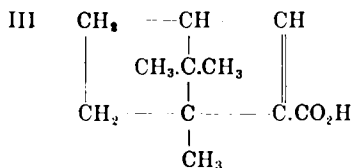
(9) Ber., **8**. 1334.

(1) Cfr. *A. Angeli* Rend. Accad. Lincei II. 26 (1897). (2) Vedi ad esempio *Rimini* questa Gazzetta **39**, II. 196.

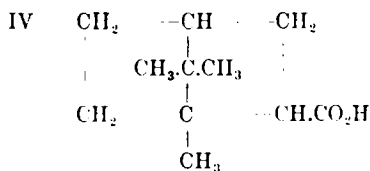
A questo composto $C_{17}H_{21}ON$ spetta la seguente formula di struttura:

$$
\text{II}\quad
\begin{array}{lcl}
CH_2 & \text{———}CH\text{———} & CH \\
| & | & \| \\
| & CH_3.C.CH_3 & \| \\
| & | & \| \\
CH_2 & \text{———}C\text{———} & C-CO.NH.C_6H_5 \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
$$

Esso è l'anilide dell'acido *d*-bornilen-6-carbonico :

$$
\text{III}\quad
\begin{array}{lcl}
CH_2 & \text{———}CH\text{———} & CH \\
| & | & \| \\
| & CH_3.C.CH_3 & \| \\
| & | & \| \\
CH_2 & \text{———}C\text{———} & C.CO_2H \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
$$

La struttura dell'anilide e dell'acido sopradetti viene dimostrata dai seguenti fatti : L'anilide bollita lungamente con potassa alcoolica si scinde in anilina ed in acido, fino ad ora non conosciuto, che presenta carattere di sostanza non satura per la sua instabilità al permanganato e per la facilità con la quale addiziona bromo.

Inoltre per riduzione catalitica con idrogeno in presenza di nero di platino questo acido addiziona pure due atomi di idrogeno e si trasforma nel corrispondente acido saturo *d*-canfan-6-carbonico non descritto ([3]).

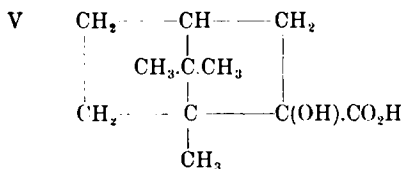
$$
\text{IV}\quad
\begin{array}{lcl}
CH_2 & \text{———}CH\text{———} & CH_2 \\
| & | & | \\
| & CH_3.C.CH_3 & | \\
| & | & | \\
CH_2 & \text{———}C\text{———} & CH.CO_2H \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
$$

Le incertezze tuttora esistenti relativamente alla struttura della pernitroso canfora non permettono di spiegare con precisione il meccanismo di questa nuova reazione, credo però opportuno fare un rilievo su questa reazione in raffronto ad un'altra reazione ([4]) degli isonitrili aromatici da me precedentemente descritta.

([3]) Hauben descrisse un acido l-canfan-carbonico. Ber. 38, 3796. ([4]) Questa Gazzetta 51, II, 181 (1921).

Intendo parlare della reazione che avviene fra isonitrili aldeidi o chetoni e acidi organici e dalla quale si ottengono anilidi di α-ossiacidi acilati.

Gli ossiacidi che si hanno per idrolisi di queste anilidi contengono un atomo di carbonio in più dell'aldeide o del chetone impiegati e sono identici a quelli che dalle aldeidi e dai chetoni si possono ottenere per azione dell'acido cianidrico e successiva idratazione della cianidrina.

Analogamente la canfora nella sua qualità di chetone per la reazione con isonitrili e acidi organici avrebbe dovuto essere trasformata in acido 6-borneol-6-carbonico:

$$\text{V}\qquad \begin{array}{lcl} CH_2 - & -CH- & -CH_2 \\ \vdots & | & | \\ & CH_3.C.CH_3 & | \\ \vdots & | & | \\ CH_2 - & -C- & -C(OH).CO_2H \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Ma le mie esperienze, come è descritto in altra nota, hanno dimostrato che questo chetone, il quale del resto anche per altre reazioni presenta dei caratteri tutti suoi particolari, non reagisce con fenilisonitrile in presenza di acidi organici, quali il benzoico e l'acetico.

E' perciò interessante il fatto che la canfora a traverso il suo pernitroso derivato può essere trasformata con un nuovo tipo di reazione, in un acido non saturo pure contenente un atomo di carbonio in più attaccato all'atomo di carbonio chetonico e da questo si arriva per idrogenazione ad un carboacido saturo, ma non ossidrilato come avrebbe dato (for. V) se la canfora reagisse come gli altri chetoni secondo l'altra reazione.

Ulteriori ricerche stabiliranno se questa reazione dei pernitroso derivati cogli isonitrili può essere generalizzata.

PARTE SPERIMENTALE.

Anilide dell'acido *d* bornilen-6-carbonico (form. II).

Gr. 6 di pernitroso canfora vennero disciolti in gr. 3 di fenilisonitrile e lasciati in riposo a freddo per alcun tempo. Dopo tre settimane dalla massa oleosa si era separata una sostanza cristallina.

Vennero aggiunti cc. 5 di etere di petrolio p. eb. 40-50° e dopo un'altra settimana venne raccolto il prodotto cristallino formatosi. Pesava gr. 5 era molto solubile in tutti i comuni solventi organici e cristallizzato da alcool acquoso al 50 % si presentava in scagliette lucenti, incolore p. f. 124-125°.

Dalle acque madri della preparazione dopo un mese venne raccolto un altro grammo di sostanza.

All'analisi diede i seguenti valori:

	trov. %:	C 79,94;	H 8,39;	N 5,42.
per $C_{17}H_{21}ON$ calc.	:	80,00	8,20	5,53.

Idrolisi dell'anilide dell'acido *d*-bornilen-6-carbonico.

Acido *d*-bornilen-6-carbonico (form. III).

Gr. 3 di anilide dell'acido bornilen-6-carbonico e gr. 9 di potassa caustica disciolti a caldo in poco alcool vennero fatti bollire a ricadere per circa trenta ore. Evaporata la maggior parte dell'alcool, venne aggiunta acqua e filtrata la soluzione acquosa così ottenuta.

Acidificando con acido cloridrico, da questa soluzione si separarono delle gocciolette oleose.

Per sbattimento con etere solforico le gocciolette oleose si disciolsero in questo solvente che venne separato dalla sottostante soluzione acquosa.

Evaporato l'etere rimase un residuo oleoso che ben presto si rapprese in cristalli incolori che vennero purificati distillandoli due volte in corrente di vapor d'acqua.

Si ottenne così una sostanza incolora formata di minuti aghetti p. f. 65-66°.

Una piccola parte disciolta in poco acetone stabile al permanganato e aggiunta di una goccia di soluzione di permanganato decolorò questo ultimo in pochi secondi.

Un'altra piccola parte posta in un vetrino con accanto un altro vetrino con una goccia di bromo sotto una piccola campana assorbì rapidamente bromo come resultò da un saggio qualitativo eseguito sopra la sostanza.

Un'altra porzione ben disseccata nel vuoto su acido solforico alla analisi diede i seguenti valori:

	trov. %:	C 72,96;	H 8,86.
per $C_{11}H_{16}O_2$ calc.	:	73,33	8,88.

È destrogiro e per gr. 0.7837 in cc. 10 di etere acetico

$$[\alpha]_D^{23.5^0} = +66,2^0$$

RIDUZIONE DELL'ACIDO *d*-BORNILEN-6-CARBONICO.

Acido *d*-canfan-6-carbonico (form. IV).

Gr. 0,6 di acido bornilen-6-carbonico furono disciolti in poco etere e sbattuti per ore una e mezzo con gr. 0,06 di nero di platino in un recipiente dal quale era stata tolta l'aria e nel quale si faceva arrivare idrogeno mediante un tubo a chiavetta.

Terminato l'assorbimento di idrogeno, separato il platino per filtrazione e evaporato l'etere, restò una massa oleosa incolora che si rapprese in cristalli rapidamente.

Da questa per distillazione in corrente di vapore si ottenne un prodotto in fini aghetti incolori di reazione acida assai solubile nei solventi organici poco solubili nell'acqua fredda, p. f. 72-74°. Neutralizzato con ammoniaca con nitrato di argento dà un sale argentico pochissimo solubile.

Disseccato su acido solforico nel vuoto all'analisi diede i seguenti valori:

trov. %: C 72,32 ; H 10,09.

per $C_{11}H_{17}O_2$ calc. " : 72,53 9,89.

È destrogiro, per gr. 0,5544 sciolti in cc. 10 di etere acetico

$$[\alpha]_D^{26,5^0} = +11.2^0$$

Firenze. — Laboratorio di chimica farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori. Febbraio 1924.

AVOGADRO L. — Ricerche sulle diossime. - (Nota XIX).

Poichè addizionando ammoniaca od anilina agli ossidi dei nitrili degli α-ossiminoacidi R C(:NOH).CNO si ottengono le forme labili delle aminogliossime R.C(:NOH).C(:NOH).NH_2 e delle fenilaminogliossime R.C(:NOH).C(:NOH).NHC_6H_5 [1], era logico supporre che per azione del ioduro di metilmagnesio su detti nitrilossidi dovessero risultare le analoghe forme delle metilgliossime R.C(:NOH).C(:NOH).CH_3. Questa ipotesi, avvalorata dall'andamento della reazione nei casi già esaminati [2] lasciava prevedere, ad esempio, l'esistenza di una forma labile della metilfenilgliossima CH_3.C(:NOH).C(.NOH).C_6H_5, non ancora conosciuta e neppure sospettata da nessuno dei chimici che ne hanno preparato la forma ordinaria, stabile.

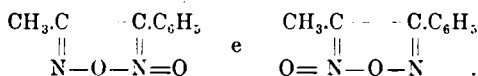
Ho perciò creduto opportuno riprendere lo studio dell'argomento, ma sembrandomi, a priori, inutile ricercare la nuova forma della metilfenilgliossima fra i prodotti dell'azione dell'idrossilamina sull'isonitrosoetilfenilchetone CH_3.C(:NOH).CO.C_6H_5 e di rifare le esperienze di Gudemann [3], di Müller e Pechmann [4], di Collet [5], di Kolbe [6] e di Borsche [7], i quali ottennero in ogni caso soltanto ed esclusivamente la forma che chiamerò β, ho pensato di ricorrere al metodo di Angeli, cioè alla riduzione del metilfenilperossido $CH_3(C_2N_2O_2)C_6H_5$ con acido acetico e polvere di zinco.

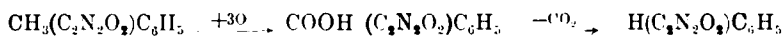
Sono in tal modo riuscito ad ottenere la forma, che chiamerò α, della metilfenilgliossima CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_5; però la facilità colla quale essa si isomerizza nella forma β mi ha consigliato una modificazione al procedimento classico di tale Autore, modificazione che, da esperienze preliminari, mi risulta essere applicabile in tutti i casi nei quali il prodotto dell'idrogenazione dei perossidi delle gliossime con polvere di zinco ed acido acetico è molto instabile e non si può, per conseguenza, direttamente isolare. Detta modificazione, che consiste nel trattamento della soluzione alcoolica con acetato di nichel acquoso e con idrossido di ammonio, mi ha fornito senz'altro, con rendimento teorico, il sale complesso di nichel della α-metilfenilgliossima dal quale

(1) Note VI ed VIII, questa Gazz. **53**, 25 e 305 (1923). (2) Note XII e XVIII, questa Gazz. **53**, 507 e 824 (1923). (3) Ber. **22**, 562 (1889). (4) Ber. **22**, 2129 (1889). (5) Bull. Soc. chim. (3) 1771 (1897). (6) Ann. **291**, 292 (1896). (7) Ber. **40**, 740 (1907).

ho successivamente messo in libertà quest'ultima per mezzo dell'acido cloridrico diluito, in presenza di etere.

Come dirò più avanti, le due forme della metilfenilgliossima, in qualsiasi modo deidrogenate, forniscono un unico perossido, il che esclude per quest'ultimo la formula furossanica di Wieland ([8]), la quale, lascierebbe prevedere, conforme a quanto ha dimostrato Angeli per gli azossicomposti, l'esistenza di due metilfenilperossidi isomeri

$$\begin{array}{ccc} CH_3.C & - & C.C_6H_5 \\ \| & & \| \\ N-O- & & N=O \end{array} \quad e \quad \begin{array}{ccc} CH_3.C & - & C.C_6H_5 \\ \| & & \| \\ O=N & -O- & N \end{array} .$$

Contrariamente ad ogni previsione, il metilfenilperossido è straordinariamente resistente all'azione degli ossidanti; il che rende impossibile, fra l'altro la sintesi del vero perossido della fenilgliossima colle reazioni

$$CH_3(C_2N_2O_2)C_6H_5 \xrightarrow{+3O} COOH\ (C_2N_2O_2)C_6H_5 \xrightarrow{-CO_2} H(C_2N_2O_2)C_6H_5$$

la cui preparazione, di notevole interesse teorico, dovrà per conseguenza essere tentata con altro procedimento.

XXXIX. **β-metilfenilgliossima** $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_5$. — Questa gliossima anzichè coi metodi proposti dagli Autori già citati, si ottiene in modo molto rapido e conveniente col seguente procedimento:

Gr. 100 di etilfenilchetone $C_2H_5.CO.C_6H_5$ si versano in una soluzione di gr. 30 di sodio in 500 cc. di alcool e raffreddando in ghiaccio si aggiungono gr. 100 di nitrito di amile. Dopo qualche istante, agitando, ha luogo una reazione molto energica ed il liquido si rapprende in una massa cristallina giallognola. Si lascia due giorni in riposo, si diluisce con acqua, quindi si tratta con 50 cc. di idrossido di sodio al 30 $^0/_0$ e con 35 gr. di cloridrato di idrossilamina. Si lascia nuovamente in riposo 24 ore ed in ultimo si fa passare una corrente di anidride carbonica per il che la gliossima si separa in polvere leggermente giallognola: rendimento gr. 31-32. Purificata per cristallizzazione dall'alcool fonde a 239-40° conforme ai dati di Kolbe ([9]). È quasi insolubile nell'acqua fredda e pochissimo in quella bollente; poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in alcool ed in cloroformio; quasi insolubile anche a caldo in etere, benzene e ligroina; discretamente

([8]) Ann. 353, 36 (1906). ([9]) Ann. 291, 292 (1896).

solubile in acetone. Si scioglie inalterata nell'acido solforico concentrato e non subisce alcuna alterazione anche scaldando per alcune ore la soluzione a 100°.

Diacetilderivato $CH_3.C(:NOCOCH_3).C(:NOCOCH_3).C_6H_5$. Non si forma alla temperatura ordinaria, ma soltanto per ebollizione della β-metilfenilgliossima con anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso, e cristallizza dall'alcool acquoso in lunghi aghi appiattiti fusibili a 88-89° senza decomposizione.

trov. %: N 10,68.

per $C_{13}H_{14}O_4N_2$ calc. : 10,68.

E' solubile a freddo nei comuni solventi organici, eccetto la ligroina. Trattato con idrossido di sodio al 20 % e qualche goccia di alcool si idrolizza facilmente ridando la gliossima da cui deriva.

Dibenzoilderivato $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOCOC_6H_5).C_6H_5$. Risulta benzoilando con cloruro di benzoile la β-metilfenilgliossima sciolta in idrossido di sodio al 20 %, e cristallizzato dall'alcool si presenta in aghetti fusibili a 171° senza decomposizione.

trov. %: N 7,19.

per $C_{23}H_{18}O_4N_2$ calc. : 7,29.

E' poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in alcool ed in etere; solubile a freddo in benzene, cloroformio e acetone; pochissimo solubile a caldo e quasi insolubile a freddo in ligroina. Trattato con idrossido di sodio al 20 % ed un po' di alcool si idrolizza lentamente nella gliossima da cui deriva.

Perossido della metilfenilgliossima $CH_3(C_2N_2O_2)C_6H_5$. È stato ottenuto da Borsche (loc. cit.) per ossidazione della β-metilfenilgliossima in soluzione basica con ferricianuro potassico. Io ho trovato che si forma anche per azione del tetrossido di azoto in soluzione eterea; ma il metodo più conveniente per prepararlo è quello di Ponzio [10], che consiste nel far gocciolare la soluzione della gliossima in idrossido di sodio al 10 % in una soluzione di ipoclorito sodico al 10 %. In questo modo, anche partendo dalla gliossima greggia, precipita senz'altro, con rendimento teorico, il perossido quasi puro, il quale dopo una cristallizzazione dall'alcool si presenta in aghi bianchi fusibili a 95° senza decomposizione. È un po' volatile col vapor di acqua, è molto solubile a caldo e meno a freddo in alcool; solubile a freddo in etere, acetone, cloroformio e benzene; poco a caldo e pochissimo a freddo in ligroina.

[10] Questa Gazz. 36, 101 (1906).

Non è alterato dall'acido solforico concentrato, nè dell'acido nitrico bollente (cristallizza dalla soluzione di questo col raffreddamento), nè del permanganato potassico in soluzione acida e basica, nè dall'anidride cromica in soluzione acetica.

XL. **α-metilfenilgliossima** $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_5$ p. f. 140-141°. — A gr. 10 di perossido della metilfenilgliossima sospesi in 100 cc. di alcool si aggiungono gr. 7 di polvere di zinco e nella miscela si fanno gocciolare gr. 7 di acido acetico glaciale: ha luogo spontaneamente un leggero aumento di temperatura ed il perossido si scioglie. Dopo riposo di due ore si filtra per separare l'eccesso di zinco che non ha reagito, ed al liquido, perfettamente incoloro, si aggiunge una soluzione acquosa di acetato di nichel al 20 %, quindi si diluisce con acqua e si tratta goccia a goccia con idrossido di ammonio fino a che il precipitato giallo-verde dapprima formatosi non aumenti più ([11]). Allora si filtra, si lava bene il sale con alcool acquoso, lo si sospende in acqua e lo si decompone con acido cloridrico diluito e freddo in presenza di etere. La α-gliossima messa in tal modo in libertà si isomerizza però parzialmente nella forma β, cosicchè eliminando il solvente si ha come residuo una miscela delle due forme, che si polverizza e si tratta a freddo con cloroformio il quale scioglie più facilmente la forma β che non la forma α. Si filtra e si lava l'indisciolto con lo stesso solvente fino a che una piccola porzione di sostanza, sciolta in alcool acquoso, non dia più, in presenza di acido acetico diluito, un sale di nichel rosso per trattamento con acetato di nichel. Finalmente si scioglie il residuo in etere e si precipita con eteri di petrolio, per il che si ottiene la *α-metilfenilgliossima* $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_5$ in ottaedri bianchi fusibili a 140-141° senza decomposizione.

trov. %: N 15,95.
per $C_9H_{10}O_2N_2$ calc. : 15,90.

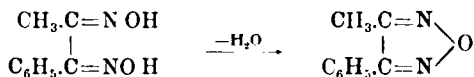
È solubile in etere ed in acetone; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in alcool; quasi insolubile in cloroformio, in benzene ed in eteri di petrolio.

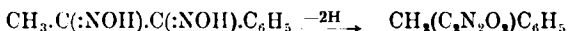
Pura è stabile, ma bastano tracce di altre sostanze per provocare l'isomerizzazione nella forma β ([12]); isomerizzazione che è rapida per

([11]) Questo precipitato è costituito esclusivamente dal composto di nichel della α-gliossima e difatti è facilmente e completamente solubile in acido acetico diluito, il che non si verificherebbe se fossero presenti anche tracce minime del sale di nichel della forma β. ([12]) Questo spiega il fatto che essa non sia stata mai riscontrata nel prodotto della reazione fra l'isonitrosoetilfenilchetone e l'idrossilamina.

riscaldamento con acido acetico diluito e che ha luogo anche poco la di sopra della temperatura di fusione.

Si scioglie nell'idrossido di sodio diluito senza colorazione e riprecipita inalterata per neutralizzazione della soluzione con anidride carbonica; l'acido solforico concentrato la anidrizza invece con facilità in metilfenilfurazano.

$$\begin{matrix} CH_3.C{=}NOH \\ | \\ C_6H_5.C{=}NOH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CH_3.C{=}N \\ | \quad\quad\; \rangle O \\ C_6H_5.C{=}N \end{matrix}$$

Deidrogenata sia in soluzione eterea con tetrossido di azoto, sia in soluzione nell'idrossido di sodio con ipoclorito sodico fornisce metilfenilgliossimperossido

$$CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_5 \xrightarrow{-2H} CH_3(C_2N_2O_2)C_6H_5$$

Trattata in soluzione acquoso-alcoolica neutra o leggermente ammoniacale con acetato di nichel dà un precipitato verde-giallastro il quale è probabilmente il composto $C_9H_8O_2N_2Ni$ derivante da una molecola di gliossima per sostituzione dei due atomi di idrogeno ossimico con un atomo di nichel, ma che fu impossibile ottenere allo stato di purezza. Detto composto, a differenza del sale di nichel $(C_9H_9O_2N_2)_2Ni$ della β-metilfenilgliossima già descritto nella Nota I ([13]), non si forma in presenza di acido acetico anche molto diluito nel quale è solubile.

Diacetilderivato. $CH_3.C(:NOCOCH_3).C(:NOCOCH_3).C_6H_5$. Si ottiene acetilando a freddo la α-metilfenilgliossima con anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso. Cristallizzato dall'alcool acquoso costituisce aghetti fusibili a 100-101° senza decomposizione, rammollendo qualche grado prima.

trov. %: N 10,90.
per $C_{13}H_{14}O_4N_2$ calc. : 10,68.

E' poco solubile a freddo in etere ed in ligroina; solubile nei comuni solventi organici. Trattato con idrossido di sodio al 20 % si trasforma poco a poco in metilfenilfurazano.

Dibenzoilderivato $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOCOC_6H_5).C_6H_5$. Risulta benzoilando con cloruro di benzoile la α-metilfenilgliossima in idrossido di

([13]) Questa Gazz. **51**, II, 224 (1921).

sodio al 20 % e cristallizzato dall'alcool si presenta in laminette fusibili a 120° senza decomposizione.

trov. % : N 7,24.

per $C_{13}H_{18}O_4N_2$ calc. : 7,25.

E' poco solubile a caldo e meno a freddo in alcool, ligroina ed etere; solubile in acetone, benzene e cloroformio. Sospeso in idrossido di sodio al 20 % ed addizionato di qualche goccia di alcool si trasforma molto lentamente nella gliossima da cui deriva.

Metilfenilfurazano $CH_3(C_2N_2O)C_6H_5$. Si può preparare scaldando verso 100° la α-metilfenilgliossima con acido solforico concentrato; ovvero scaldando con idrossido di sodio il diacetilderivato di questa. Purificato per distillazione col vapore costituisce un liquido incoloro più pesante dell'acqua, di odore caratteristico.

trov. % : N 17,32.

per $C_9H_8ON_2$ calc. : 17,50.

E' un po' solubile nell'acqua calda, miscibile coi comuni solventi organici.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Gennaio 1924.

RUGGERI G. e RIGOLI G. — Ricerche sulle diossime. (Nota XX).

La differenza di comportamento delle due forme della fenilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).H$ (α p. f. 168° e β p. f. 180°) verso i sali di nichel, di rame e di cobalto, il tetrossido di azoto, l'acido solforico concentrato, i sali di diazonio, ecc. [1], poteva lasciar prevedere un diverso comportamento anche verso i riducenti, nel senso che soltanto la β-fenilgliossima (la quale è una vera diossima), avrebbe dovuto fornire il corrispondente diaminoderivato, cioè la feniletilendiamina $C_6H_5.CHNH_2.CH_2NH_2$.

Veramente questa diamina era già stata ottenuta da Feist ed Arnstein [2] per azione del sodio ed alcool su una sostanza della quale gli Autori non riferiscono nè il modo di preparazione nè il punto di fusione, e che, essendo da essi designata semplicemente col nome di

(1) Note V e IX, questa Gazzetta, **53**, 26, 311 (1923). (2) Ber., **28**, 425 (1895).

fenilgliossima, riteniamo fosse una miscela delle due forme α e β. Ma poichè nei suoi derivati, la feniletilendiamina di Feist ed Arnstein differisce assolutamente dalla feniletilendiamina che Purgotti (3) credette di aver ottenuto riducendo con zinco ed acido cloridrico la cianbenzilamina $C_6H_5.CHNH_2.CN$ (nitrile dell'acido fenilaminoacetico), abbiamo creduto opportuno di fare una revisione dei lavori di detti chimici, partendo da prodotti perfettamente puri; vale a dire dalla α- e dalla β-fenilgliossima quali si isolano col procedimento indicato nella Nota V (4), e dalla cianbenzilamina preparata col metodo che descriveremo più avanti.

Impiegando come riducenti il sodio e l'alcool, l'acido iodidrico ed il fosforo rosso, e l'amalgama d'alluminio; cioè operando successivamente in ambiente basico, in ambiente acido ed in ambiente neutro siamo giunti ai seguenti risultati:

1. per azione del sodio sulla soluzione alcoolica delle due forme della fenilgliossima risulta feniletilendiamina $C_6H_5.CHNH_2.CH_2NH_2$. Avendo però ottenuto la stessa base anche riducendo nelle identiche condizioni l'ossima del cianuro di benzoile $C_6H_5.C(:NOH).CN$, e considerando la facilità colla quale ambedue le gliossime vengono anidrizzate in quest'ultima dall'idrossido di sodio, ci pare logico ammettere che la suddetta ossima sia il composto il quale, quando si parte dalle fenilgliossime, subisce la riduzione in feniletilendiamina;

2. per azione dell'acido iodidrico in presenza di fosforo rosso sulle due forme della fenilgliossima si ottiene l'ω aminoacetofenone $C_6H_5.CO.CH_2NH_2$, il quale risulta pure riducendo nelle identiche condizioni l'ossima del cianuro di benzoile. L'idrogenazione del gruppo cianogeno -CN in aminogruppo $-CH_2NH_2$ è normale; per conseguenza, attribuendo la trasformazione del gruppo $>C:NOH$ nel gruppo $>C:O$ ad una idrolisi $>C:NOH \xrightarrow{H_2O} >C:O + NH_3O$, il prodotto intermedio della reazione, nel caso in cui si parte dalle fenilgliossime sarebbe l'isonitrosoacetofenone $C_6H_5CO.CH:NOH$ (monossima del fenilgliossale), successivamente riducibile nel corrispondente aminoderivato. Come esporremo nella parte sperimentale, la riduzione con acido iodidrico e fosforo rosso, che finora non fu mai applicata agli ossiminocomposti, offre sui metodi comunemente adottati il grande vantaggio di fornire direttamente i iodidrati degli aminoderivati, poco solubili e perciò isolabili senza difficoltà dai prodotti secondari della reazione;

3. per azione dell'amalgama di alluminio sulla soluzione eterea delle due fenilgliossime risulta difenilpirazina $C_6H_5(C_4N_2H_2)C_6H_5$, noto

(3) Questa Gazzetta, **24**, II. 427 (1894). (4) Questa Gazzetta, **53**.

prodotto di condensazione dell'ω-aminoacetofenone; mentre riducendo nelle identiche condizioni l'ossima del cianuro di benzoile abbiamo ottenuto cianbenzilamina $C_6H_5.CHNH_2.CN$;

4. la cianbenzilamina (nitrile dell'acido fenilaminoacetico) $C_6H_5.CHNH_2.CN$ non è ridotta da zinco ed acido cloridrico; perciò i dati riferiti nel lavoro di Purgotti (loc. cit.) devono essere soppressi dalla letteratura. La causa dell'errore in cui è incorso questo chimico la esporremo più avanti.

XLI. **Riduzione delle fenilgliossime** $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).H$ **e dell'ossima del cianuro di benzoile** $C_6H_5.C(:NOH).CN$ **con sodio ed alcool.** — Alla soluzione di gr. 3 di sostanza in gr. 100 di alcool assoluto si aggiungono poco a poco gr. 14 di sodio e cessata la reazione spontanea si diluisce con acqua e si acidifica con acido cloridrico. Eliminato l'alcool per distillazione, si rende il liquido fortemente basico con idrossido di potassio concentratissimo e si estrae con etere la base in tal modo messa in libertà. Si secca la soluzione eterea con solfato sodico anidro e la si assoggetta all'azione di una corrente di anidride carbonica, per il che il carbonato di feniletilendiamina $C_6H_5.CHNH_2.CH_2NH_2.H_2CO_3$ si separa subito in polvere bianca la quale raccolta e lavata con etere fonde con effervescenza a 154-55° conforme ai dati di Feist ed Arnstein [5]. Da questo sale per trattamento con idrossido di sodio al 20 %, e con cloruro di benzoile si ha il dibenzoilderivato della feniletilendiamina $C_6H_5.CH(NHCOC_6H_5).CH_2(NHCOC_6H_5)$ che cristallizzato dall'alcool si presenta in aghi bianchi fusibili a 218-19° senza decomposizione ed è in tutte le sue proprietà identico col composto già descritto dai suddetti autori.

trov. %: N 8,24.

per $C_{22}H_{20}O_2N_2$ calc. : 8,19.

XLII. **Riduzione delle fenilgliossime e dell'ossima del cianuro di benzoile con acido iodidrico e fosforo rosso.** — A gr. 10 di sostanza, contenuta nel palloncino di un apparecchio a ricadere, si aggiungono gr. 2 di fosforo rosso e gr. 25 di acido iodidrico (p. eb. 127°). Colle due gliossime la reazione si inizia da sè, coll'ossima del cianuro di benzoile la reazione si inizia soltanto scaldando leggermente; in ambedue i casi diventa però tosto molto energica ed è accompagnata dall'ebollizione spontanea del liquido. Si lascia raffreddare, si diluisce con acqua, si filtra, si lava ripetutamente con etere il filtrato, e quindi si concentra la soluzione acquosa su bagno d'acqua bollente fino ad inizio di cristallizzazione.

[5] Ber., **23**, 426 (1895). Detti Autori denominano questo composto « **Carbaminat** ».

Col raffreddamento si separa il iodidrato dell'ω-aminoacetofenone C_6H_5.$CO.CH_2NH_2.HI$ che, se occorre, si purifica ricristallizzandolo dall'acqua. Finalmente lo si scioglie in acqua e si tratta con soluzione acquosa di acido picrico: si ha in tal modo il picrato dell'ω aminoacetofenone $C_6H_5.CO.CH_2NH_2.C_6H_2(NO_3)_2OH$ il quale cristallizza dall'acqua bollente in aghetti giallo bruni fusibili a 177-178° conforme ai dati di Gabriel e Pinkus [6].

trov. %: N 15,20.
per $C_{14}H_{13}O_7N_4$ calc. : 15,38.

Aggiungendo invece alla soluzione del iodidrato in acido acetico diluito un piccolo eccesso di fenilidrazina, si separa dopo qualche tempo il *fenilidrazone dell'ω aminoacetofenone* $C_6H_5.C(:N.NHC_6H_5).CH_2NH_2$, non ancora conosciuto, il quale cristallizzato dall'alcool acquoso si presenta in prismetti giallo-chiari fusibili a 153° con leggera decomposizione.

trov. %: N 18,63.
per $C_{14}H_{15}N_3$ calc. : 18,75.

E' insolubile in acqua; solubile a freddo in alcool, etere, acetone e cloroformio; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in benzene ed in ligroina.

Pure non conosciuto è il *benzoilderivato dell'ω-aminoacetofenone* $C_6H_5.CO.CH_2NH(COC_6H_5)$ che noi abbiamo potuto ottenere facendo gocciolare una soluzione di bicarbonato sodico nella soluzione acquosa ben raffreddata del iodidrato addizionata di cloruro di benzoile, e che cristallizza dall'alcool acquoso in aghetti bianchi splendenti fusibili a 125° senza decomposizione.

trov. %: N 6,08.
per $C_{15}H_{13}O_2N$ calc. : 5,96.

È solubile a freddo in alcool, benzene ed acetone; poco solubile in etere ed un pò solubile a caldo in acqua ed in ligroina.

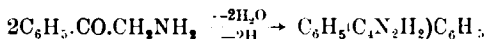
Crediamo opportuno di soggiungere che trattando il iodidrato dell'ω-aminoacetofenone con idrossido di sodio (ed anche con idrossido di ammonio) si ha separazione di un olio rosso che dopo qualche tempo si rapprende in una massa pastosa bruna la quale cristallizzata ripetutamente dall'alcool (in cui è poco solubile a caldo e quasi insolubile a freddo) fornisce laminette madreperlacee fusibili a 197° con parziale sublimazione.

I risultati delle analisi:

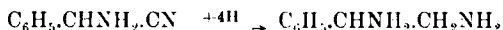
trov. %: C 82,85; H 5,26; N 11,98.
per $C_{16}H_{12}N_2$ calc. : 82,76; 5,17; 12,07,

(6) Ber., **21**, 2687 (1888).

dimostrano in modo indubbio che la sostanza è difenilpirazina $C_6H_5(C_4N_2H_2)C_6H_5$ (difenilaldina) le cui proprietà corrispondono ai dati di Gabriel e Pinkus ([7]) i quali l'avevano ottenuta riducendo l'isonitrosoacetofenone con stagno ed acido cloridrico. Che la difenilpirazina sia, come già fu osservato da detti Autori, un prodotto di disidratazione e di deidrogenazione dell'ω-aminoacetofenone:

$$2C_6H_5.CO.CH_2NH_2 \xrightarrow[-2H]{-2H_2O} C_6H_5(C_4N_2H_2)C_6H_5$$

risulta da ciò che se invece di operare come abbiamo fatto noi, si riscaldano per poche ore a ricadere le fenilgliossime o l'ossima del cianuro di benzoile con acido iodidrico e fosforo rosso, non si ottiene l'ω-aminoacetofenone ma esclusivamente la difenilpirazina.

XLIII. **Riduzione della cianbenzilamina** $C_6H_5.CHNH_2.CN$ **(nitrile dell'acido fenilaminoacetico).** — Secondo Purgotti (loc. cit.) facendo agire zinco ed acido cloridrico sull'olio ottenuto trattando con ammoniaca alcoolica il nitrile dell'acido mandelico $C_6H_5.CHOH.CN$, cioè sulla soluzione la quale secondo Tieman e Friedlander ([8]) dovrebbe contenere cianbenzilamina, risulta feniletilendiamina, la cui presenza egli credette di poter dimostrare facendone il dibenzoilderivato ed il cloroplatinato. Però per quanto la reazione:

$$C_6H_5.CHNH_2.CN \xrightarrow{+4H} C_6H_5.CHNH_2.CH_2NH_2$$

non sia teoricamente impossibile, fra le proprieta dei composti ottenuti da Purgotti e di quelle dei derivati ottenuti da Feist ed Arnstein (loc. cit.) e da noi, esisteva una notevole discordanza che si poteva chiarire soltanto partendo dalla cianbenzilamina pura.

Per preparare quest'ultima, non avendo ottenuto buoni risultati col metodo di Minovici ([9]), abbiamo operato nel seguente modo. Gr. 50 di benzaldeide bidistillata si versano in 100 cc. di soluzione acquosa satura di bisolfito sodico e dopo riposo di 12 ore si raccoglie il composto bisolfitico che si lava prima con poca acqua fredda e poi con alcool. Se ne fa quindi con poca acqua una densa poltiglia, si tratta con una soluzione concentrata di gr. 40 di cianuro potassico, e si agita fino a che il nitrile dell'acido mandelico $C_6H_5.CHOH.CN$ siasi completamente separato come un olio giallo chiaro. Lo si estrae allora con etere, si

([7]) Ber., **21**, 1278 (1888). ([8]) Ber., **14**, 1967 (1881). ([9]) Ber., **29**, 2103 (1896).

secca la soluzione eterea con solfato sodico anidro e si fa passare in questa durante 6 10 ore una lenta corrente di ammoniaca gassosa secca. Si mette quindi il liquido in un essiccatore ad acido solforico e si fa il vuoto. Eliminata così la maggior parte dell'ammoniaca che non ha reagito, si conduce attraverso alla soluzione una corrente di acido cloridrico gassoso secco, per il che si separano immediatamente il cloridrato della cianbenzilamina $C_6H_5.CHNH_2.CN.HCl$ ed un po' di cloruro di ammonio. La miscela dei due sali fatta bollire con alcool cede a quest'ultimo il cloridrato della cianbenzilamina, il quale si separa col raffreddamento in aghetti bianchi splendenti fusibili a 173° con decomposizione. Per trattamento con idrossido di sodio della sua soluzione acquosa si mette poi in libertà la cianbenzilamina, la quale si estrae con etere, e si ottiene, per eliminazione del solvente nel vuoto, senza altro perfettamente pura e fusibile a 55°.

Di questa base abbiamo preparato il picrato e il benzoilderivato non ancora descritti nella letteratura.

Picrato di cianbenzilamina $C_6H_5.CHNH_2.CN.C_6H_2(NO_2)_3OH$. — Si separa aggiungendo acido picrico alla soluzione acquosa concentrata del cloridrato in aghetti gialli fusibili a 160-61° con decomposizione.

trov. %: N 19,21.

per $C_{14}H_{11}O_7N_5$ calc. : 19,39.

È molto solubile a caldo e discretamente a freddo nell'acqua; solubile in alcool ed in acetone; quasi insolubile negli altri comuni solventi organici.

Benzoilderivato della cianbenzilamina $C_6H_5.CHNH(COC_6H_5).CN$. — Si ottiene trattando la soluzione acquosa del cloridrato con cloruro di benzoile ed idrossido di sodio al 20 %. Cristallizzato dall'acqua si presenta in lunghi aghi appiattiti setacei fusibili a 159-60° senza decomposizione.

trov. %: N 12,26.

per $C_{15}H_{12}ON_2$ calc. : 12,38.

È discretamente solubile a caldo e pochissimo a freddo in acqua: solubile a freddo in alcool, etere, acetone e cloroformio; quasi insolubile in ligroina.

In quanto alla riduzione della cianbenzilamina (nitrile dell'acido fenilaminoacetico) possiamo osservare:

1. che contrariamente a quanto afferma Purgotti (loc. cit.) *la cianbenzilamina non è affatto riducibile con zinco ed acido cloridrico*, e che i prodotti ottenuti da detto Autore provenivano dalla riduzione di altre sostanze contenute nel liquido da lui impiegato, ovvero preesistevano in questo.

Ad ogni modo è da escludere che il benzoilderivato ed il cloroplatinato descritti da Purgotti siano derivati della feniletilendiamina;

2. il sodio e l'alcool; l'acido iodidrico ed il fosforo rosso decompongono a caldo la cianbenzilamina in ammoniaca, acido cianidrico, benzaldeide ed in altri composti non caratterizzabili;

3. l'amalgama di alluminio in soluzione eterea, il cloruro stannoso e l'acido cloridrico, il fosforo rosso e l'acido iodidrico, a freddo, non reagiscono in modo sensibile sulla cianbenzilamina; mentre l'amalgama di sodio in soluzione acquoso-alcoolica mantenuta neutra con acido acetico, il sodio e l'alcool, alla temperatura ordinaria, danno origine soltanto a tracce di feniletilendiamina.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Gennaio 1921.

CAROZZI E. — Relazioni di isomorfismo fra alcuni composti cubici di Pt, Pb, Se, Sn.

Esiste una serie di composti della seguente fòrmula generale $Me^{I}_{2}Me^{IV}A_{6}$ in cui:

$$Me^{I} = K,\ NH_4,\ Rb,\ Cs$$
$$Me^{IV} = Se,\ Ru,\ Pd,\ Sn,\ Sb,\ Te,\ Os,\ Ir,\ Pt,\ Pb.$$
$$A = Cl,\ Br\ J$$

e che cristallizzano tutti nel sistema cubico e più precisamente nella stessa classe poichè si presentano sempre e tutti nelle due forme (111), ottaedro, e (100) cubo.

I composti conosciuti di questa serie sono riportati dal Groth (1).

Ora gli elementi di questi composti fanno parte successivamente di tre gruppi di elementi isomorfogeni e più precisamente riferendomi ai gruppi stabiliti da Arzruni nel 1893 e modificati da Zambonini (2) avrò che:

$$K,\ NH_4,\ Rb,\ Cs,\ (Me_I)$$

(1) *Groth*, Chem. Kryst., I. 467 (1906). (2) *Zambonini F.*, Lezioni mineralogia 377. Vedi anche *Arzruni*, Phjsik. chemie der kryst., 100.

fanno parte del primo gruppo, prima sezione. Sono quindi strettamente isomorfi fra di loro.

Se, Ru, Pd, Sn, Sb, Te, Os, Ir, Pt, Pb (Me^{IV})

fanno parte del V° gruppo ed, ad eccezione di stagno e piombo che appartengono alla prima sezione, tutti gli altri sono della seconda sezione.

Infine:

Cl, Br, I (A)

fanno parte dell'XI gruppo e sono di questo gruppo i tre elementi che presentano il maggior grado di potere isomorfogeno.

Era quindi logico supporre che questi composti dovessero presentare relazioni di isomorfismo fra di loro, dato che si presentano tutti nella stessa classe del medesimo sistema cristallino e sono costituiti da tre serie di elementi appartenenti successivamente a tre gruppi isomorfogeni.

Per incarico del prof. Zambonini ho intrapreso la verifica sperimentale all'asserto su esposto.

In questi composti gli elementi che ho indicato con Me^{IV} si comportano da tetravalenti e le relazioni di isomorfismo che vi intercorrono presentano particolare interesse poichè alcuni di essi sono ben poco affini tra di loro.

Così nei composti da me studiati ho avuto particolare cura nello scegliere quelli appunto meno affini ed appartenenti a differenti gruppi del sistema periodico degli elementi.

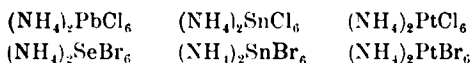
Per quel che riguarda il gruppo degli alcalini (Me^{I}) e per il gruppo degli alogeni (A), osserva giustamente il Groth, essere fuori dubbio il loro potere vicariante in questi composti.

In queste mie ricerche di relazioni di isomorfismo ho incontrato difficoltà sperimentali tali da arenare in parte il lavoro o meglio, per essere più esatti, tali da impedirmi la determinazione di proprietà ottiche, quali l'indice di rifrazione che pur tanta importanza presenterebbe. Infatti detti composti sono a maggioranza microcristallini e decomposti dagli ordinari solventi. Non fu quindi possibile impiegare il metodo del prisma; ed ho potuto applicare il metodo della linea di Becke ad una sola serie e ad un solo composto mentre per tutti gli altri composti e cristalli misti l'indice di rifraziane è superiore ai liquidi impiegabili; e nemmeno ho potuto servirmi del metodo proposto

da Merwin e Larsen [3] e consistente in miscele fuse di solfo e selenio poichè alla temperatura di fusione delle miscele i composti in esame vengono decomposti tutti.

Così ho dovuto limitarmi all'esame delle forme esistenti al microscopio, all'esame in luce polarizzata per verificare la monorifrangenza dei cristalli e alla determinazione dei pesi specifici coi quali ho potuto verificare la regola del Retgers.

Ho incominciato con lo studio dei seguenti composti:

$(NH_4)_2PbCl_6$	$(NH_4)_2SnCl_6$	$(NH_4)_2PtCl_6$
$(NH_4)_2SeBr_6$	$(NH_4)_2SnBr_6$	$(NH_4)_2PtBr_6$

1. Esacloropiombato d'ammonio $(NH_4)_2PbCl_6$.

Lo si prepara da $PbCl_2$ [4] [5] in acido cloridrico concentrato e facendo passare una corrente di cloro fino a saturazione. Sciolto il $PbCl_2$ si aggiunge la quantità teorica di NH_4Cl. Il tutto si eseguisce mantenendo il recipiente in ghiaccio.

Si ottengono cristalli microscopici di un bel colore giallo citrino e che si presentano in ottaedri (111).

Sono decomposti dall'acqua e si sciolgono in parte senza decomporsi in acido cloridrico [6].

Peso specifico 2,925.

Non mi fu possibile per le considerazioni fatte sopra determinarne l'indice di rifrazione.

2. Esacloro stannato d'ammonio $(NH_4)_2SnCl_6$.

Questo sale si prepara in modo del tutto analogo al suo corrispondente di piombo [7], [8], [9].

Si presenta in cristalli microscopici incolori in cui la forma predominante è l'ottaedro (111) coi vertici smussati da faccette di cubo (100).

Peso specifico 2,39.

(3) *Merwin* e *Larsen*, Am. Journ. of Sciences, **34** (1912). (4) *Moissan*, Traité de Chimie Minerale, **4**, 988 (1905). (5) *Friedrich*, Monatscheft, 505 (1893). (6) *Classen* e *Zahorsky*, Z. Anorg., **4**, 100. (7) *Moissan*, Traité de Chimie Minerale, **2**, 595 (1905). (8) *K. Seubert*, Ber.. **26**, 793 (1887). (9) *W. J. Pope*, Chem. News, **87**, 253 (1903).

E' più stabile del composto di piombo ed è solubile in acqua senza decomposizione. Ricristallizzandolo lo si può avere in cristalli ancbe di un millimetro, limpidi e con sfaldatura secondo la faccia di ottaedro.

Ne ho determinato l'indice di rifrazione in luce di sodio servendomi del metodo di Becke ed impiegando ioduro di metilene.

$$a\ 18^0\ n_D = 1{,}677.$$

3. ESACLOROPLATINATO D'AMMONIO $(NH_4)_2PtCl_6$.

Non presenta difficoltà di preparazione e lo si ha facilmente in bei cristalli di color giallo aranciato, stabile e solubile in acqua senza decomposizione. Si presenta in ottaedri (111).

Peso specifico 3,009.

Esattamente concorde con quello trovato da Boedecher [10].

4. ESABROMOSELENIATO D'AMMONIO $(NH_4)_2SeBr_6$.

Fu preparato partendo dal selenio puro che fu trasformato in SeO_2 [11]. Sciolto il biossido di selenio in poca acqua vi si aggiunge il bromuro d'ammonio teorico e acido bromidrico in eccesso [12], [13], [14]. Si ottengono cristalli microscopici, poco limpidi, di un colore rosso cupo e che si presentano in ottaedri (111).

Peso specifico 3,328.

Sono decomposti dall'acqua e ricristallizzano da soluzioni bromidriche.

5. ESABROMOSTANNATO D'AMMONIO $(NH_4)_2SnBr_6$.

Anche per questo composto sono partito dal metallo puro. Trattato con bromo ho preparato il tetrabromuro di stagno (Br_4Sn) [15] da cui con bromuro d'ammonio si ha il sale corrispondente [16], [17].

Ottengo cristalli gialli-chiari che si presentano in ottaedri (111) combinati spesso con le faccie di cubo (100). Essi sono limpidi e stabili all'aria e non sono decomposti dall'acqua se la soluzione è concentra-

[10] *Groth*, Chem. kryst., **1**, 489 (1906). [11] *Gmelin*, **2**, 758. [12] *Moissan*, Traité **de** Chimie Minerale, **1**, 474 (1904); vedi anche *Norris* e *Momm*, Journ. am. chem. soc., **23**, 486 (1900). [13] *Gmelin-Kraut's*, Anorg. Chemie, **12**, 281 (1907). [14] ***Mutman***, Ber., **26**, 1008. [15] ***Moissan***. **2**, 596. [16] *C. Seubert*, Ber., **20**, 793 (1887). [17] ***Raymann***, Lieb. Ann., **223**, 324 (1884).

ta. La soluzione diluita si decompone in biossido di stagno e acido bromidrico [18], [19].

Peso specifico 3,51.

6. Esabromoplatinato d'ammonio $(NH_4)_2PtBr_6$.

Ho preparato questo composto sciogliendo la spugna di platino in acido bromidrico saturo di bromo [20].

Impiegando un eccesso di bromo e scaldando debolmente a bagno maria si ottiene una soluzione di acido bromoplatinico che ho evaporata più volte sempre riprendendola con acqua per scacciare l'eccesso di bromo e di acido bromidrico.

Da questa soluzione aggiungendovi una soluzione di bromuro di ammonio precipita il bromoplatinato d'ammonio sotto forma di cristalli cubici di un bel rosso scarlatto e che presentano le forme (111) ottaedri spesso combinati col cubo (100).

Sono stabili all'aria, non decomposti dall'acqua e limpidi.

Peso specifico 4,20.

Miscele isomorfe.

1. $(NH_4)_2PbCl_6$ — $(NH_4)_2SnCl_6$.

Essendo entrambi i composti instabili, decomponibile quello di piombo in acqua, ho preparato i cristalli misti partendo dai tetracloruri ed aggiungendovi la qnantità teorica di cloruro d'ammonio.

Ho così preparato tre serie di sali misti che analizzati risultarono essere composti di 19,8 %, 45,6 %, 82,1 % parti di $(NH_4)_2SnCl_6$ ed il cui colore va per giusta gradazione dal giallo, in cui predomina il composto di piombo, all'incoloro.

Esaminati al microscopio essi si presentano in ottaedri per la prima serie e in ottaedri combinati con faccette di cubo per le altre due serie. In luce polarizzata danno naturalmente l'estinzione completa in tutte le posizioni dei cristalli cubici.

Ne ho determinato il peso specifico sia mediante ioduro di metilene che col picnometro servendomi di xilolo esente da acqua.

Dai dati che sono riportati si vede chiaramente che i volumi specifici confermano a pieno la regola di Retgers.

[18] Compt. Rend., **113**, 510 (1905). [19] Journ. Ber., 574 (1891). [20] *Moissan*, **5**, 738 (1906).

I valori dei volumi specifici ricavati dai pesi specifici sono riportati nel diagramma che viene in seguito e che è per l'appunto formato da una linea retta.

$(NH_4)_2SnCl_6$ %	Peso specifico			Volume specifico		
	Calc.	Trov.	Diff.	Calc.	Trov.	Diff
0.00	—	2,925	—	—	0,341	—
19,80	2,810	2,842	+ 0,032	0,356	0,351	– 0,005
45,60	2,666	2,684	+ 0,018	0,375	0,373	— 0,002
82,10	2,470	2,468	— 0,002	0,404	0,405	+ 0,001
100,00	—	2,390	—	—	0.418	—

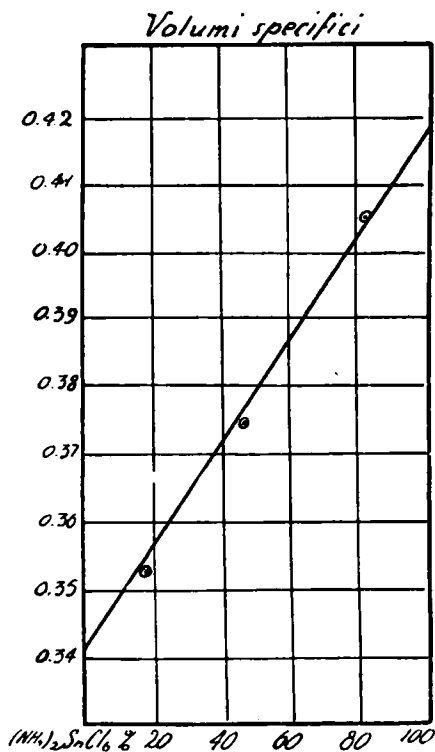



Fig. 1.

Di questa serie ho potuto determinare l'indice di rifrazione servendomi di solfo in ioduro di metilene ([21]).

Per quanto non abbia potuto ricavare l'indice di rifrazione del composto di piombo puro, perchè troppo elevato, ciò non pertanto i valori ricavati per i cristalli misti sono evidentemente intermedii fra gli indici dei componenti puri ed aumentano proporzionalmente all'aumento in tenore del composto di piombo.

$(NH_4)_2SnCl_6$ %	Limiti delle determinazioni		Valore medio n_D a 18°
19,8	1,74	1,75	1,745
45,6	1,715	1,72	1,718
82,1	1,69		1,69
100,00	1,675	1,68	1,677

2. $(NH_4)_2SnCl_6$ — $(NH_4)_2PtCl_6$.

Ho preparato i cristalli misti da soluzioni acquose dei due composti acidificate con acido cloridrico per evitare la decomposizione dell'esaclourostannato d'ammonio.

Anche per questa serie mi è di giovamento la colorazione dei cristalli misti, colorazione che va dal giallo aranciato pei composti ricchi del componente di platino all'incolore in quelli ricchi del componente di stagno.

Le varie serie di cristalli misti risultarono all'analisi chimica formate dal 0,3 %, 15,2 %, 22 %, e dal 74,5 % di esaclorostannato d'ammonio. Esiste dunque una lacuna di miscibilità tra il 22 % e il 74,5 % di $(NH_4)_2SnCl_6$.

Da soluzioni sature ho ottenuto bellissimi e nitidissimi cristalli zonati dal nucleo centrale giallo arancione e dall'accrescimento incoloro; poichè il composto di platino è molto meno solubile di quello di stagno. Ed ancora: cristalli di cloroplatinato d'ammonio immersi in soluzioni di clorostannato d'ammonio si sono accresciuti regolarmente di una zona incolora, costituendo così una ottima prova di isomorfismo.

Ad ogni modo dai pesi specifici dei cristalli misti omogenei e non zonati delle quattro serie sucitate è ben evidente la verifica del dia-

([21]) *Landolt*, Tabellen 1019.

gramma di Retgers poichè, astrazion fatta dalla lacuna, i volumi specifici giacciono nettamente sulla stessa linea retta.

$(NH_4)_2SnCl_6$ %	Peso specifico			Volume specifico		
	Calc.	Trov.	Diff.	Calc.	Trov.	Diff.
0,00	—	3,009	—	—	0,332	—
0,30	3,007	3,006	— 0,001	0,3325	0,333	+ 0,0005
15,20	2,890	2,881	— 0,009	0,345	0,347	+ 0,002
22,00	2,840	2,810	— 0,03	0,353	0,357	+ 0,004
74,50	2,525	2,524	— 0,001	0,395	0,396	+ 0,001
100,00	—	2,390	—	—	0,418	—

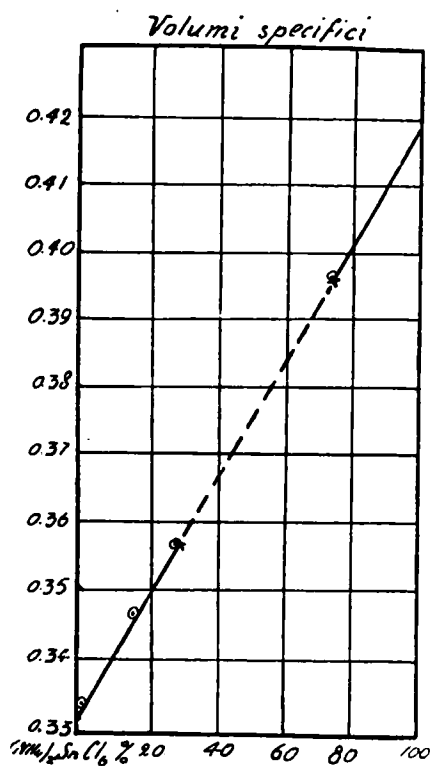



Fig. 2.

3. $(NH_4)_2SeBr_6$ — $(NH_4)_2SnBr_6$.

Essendo il composto di selenio decomposto dall'acqua in qualsiasi concentrazione e quello di stagno pure s'è diluito, ho preparato i cristalli misti dai due tetrabromuri, di selenio e di stagno, cui ho aggiunto la quantità teorica richiesta di bromuro d'ammonio.

Ho preparato così tre serie di sali misti che risultarono alla analisi composti rispettivamente dal 26,2 %, 48,76 %, 73 % di esabromoseleniato d'ammonio.

La loro tinta va per giusta gradazione dal giallo al rosso scuro ed osservati al microscopic si presentano del tutto omogenei in habitus ottaedrico, presentando a volte la combinazione col cubo.

A nicol incrociati si comportano come rigorosamente monorifrangenti.

Impossibile per questi come per la serie precedente di stagno-platino determinare gli indici di rifrazione col metodo del prisma per la loro piccolezza, col metodo di Becke per l'indice troppo elevato e col metodo di Merwin e Larsen per la loro instabilità nelle miscele fuse di solfo-selenio.

Per qnesta serie ho dovuto quindi accontentarmi dei pesi specifici che ho determinato col picnometro, impiegando xilolo esente da acqua dopo di essermi naturalmente accertato della omogeneità dei cristalli in esame.

$(NH_4)_2SeBr_6$ %	Peso specifico			Volume specifico		
	Calc.	Trov.	Diff.	Calc.	Trov.	Diff.
0,00	—	3,51	—	—	0.284	—
26,20	3,48	3,50	+ 0,02	0,2885	0,287	— 0,0015
48,76	3,436	3.43	— 0,006	0,291	0.292	+ 0,001
73.00	3,386	3,39	+ 0,004	0,2995	0,295	— 0,0005
100.00	—	3,328	—	—	0,300	—

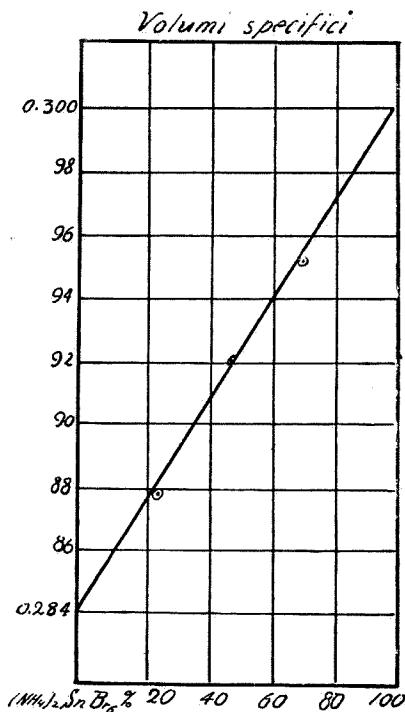



Fig. 3.

4. $(NH_4)_2SeBr_6$ — $(NH_4)_2PtBr_6$.

Ho preparato i cristalli misti partendo dal tetrabromuro di selenio e dall'acido bromoplatinico, cui ho aggiunto la quantità teorica richiesta di bromuro d'ammonio.

Ho così preparato cinque serie di sali misti che alla analisi risultarono composti rispettivamente dal 20,04 ; 35,1 ; 51 ; 64,83 ; 83,2 % di esabromoplatinato d'ammonio.

La loro tinta va per giusta gradazione dal rosso cupo al rosso scarlatto man mano aumenta il tenore del composto di platino, ed osservati al microscopio si presentano omogenei, con habitus ottaedrico offrendo a volte, la combinazione ottaedro-cubo.

A nicol incrociati risultano perfettamente monorifrangenti.

Impossibile per questi come per i precedenti la determinazione degli indici di rifrazione.

Anche per questa serie i valori dei volumi specifici ricavati sperimentalmente soddisfano la regola di Retgers.

$(NH_4)_2SeBr_6$ %	Peso specifico			Volume specifico		
	Calc.	Trov.	Diff.	Calc.	Trov.	Diff.
0,00	—	4,200	—	—	0,238	—
20,04	4,00	3,985	— 0,015	0,250	0,251	+ 0,001
35,10	3,85	3,861	+ 0,011	0,260	0,259	— 0,001
51,00	3,718	3,705	— 0,013	0,269	0,270	+ 0,001
64,83	3,619	3,624	+ 0,005	0,2775	0,276	— 0,0015
83,20	3,454	3,437	— 0,017	0,2895	0.291	+ 0,0015
100,00	—	3,328	—	—	0,300	—

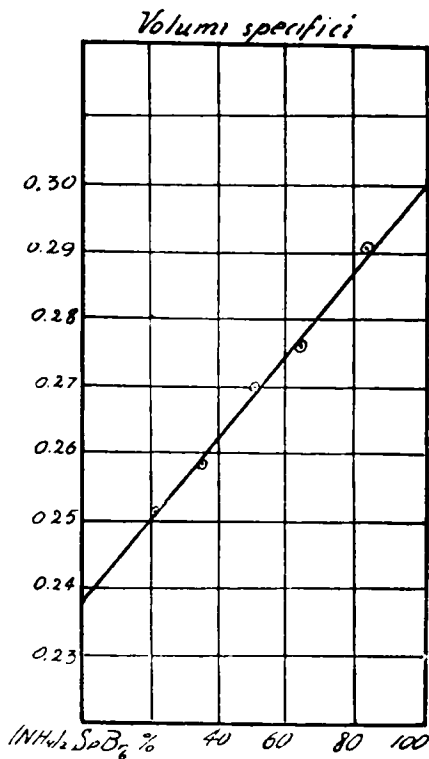
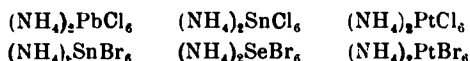



Fig. 4.

CONCLUSIONI.

Da quanto suesposto risulta che i composti

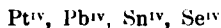
$(NH_4)_2PbCl_6$ $(NH_4)_2SnCl_6$ $(NH_4)_2PtCl_6$
$(NH_4)_2SnBr_6$ $(NH_4)_2SeBr_6$ $(NH_4)_2PtBr_6$

sono isomorfi fra di loro e che quindi Pt^{IV}—Sn^{IV}; Pb^{IV}—Sn^{IV}; Pt^{IV}—Se^{IV}; Se^{IV}—Sn^{IV}, possono sostituirsi rispettivamente fra di loro in questo tipo di sali alogenati.

Il potere vicariante del Pt^{IV}, Pb^{IV}, Sn^{IV}, era già stato dimostrato nella serie romboedrica di sali ossidrilati $Me^{IV}(OH)_6X_{I_2}$ (dove X = K) da I. Bellucci e N. Parravano in una Nota ([22]) in cui la parte cristallografica è stata fatta da F. Zambonini. Essi dimostrarono per la prima volta l'esistenza di composti isomorfi fra Pb^{IV} e Pt^{IV} e riaffermano l'isomorfismo tra Pb^{IV} e Sn^{IV} traendo alcune considerazioni sulle relazioni che intercorrono fra isomorfismo ed il sistema periodico degli elementi.

E poichè gli elementi in questione appartengono a due gruppi tanto differenti del sistema periodico ne concludono che mentre molti fatti parlano in favore delle relazioni fra isomorfismo e sistema periodico e pur vero che si vengono sempre scoprendo nuove relazioni di isomorfismo che il sistema periodico quasi escluderebbe.

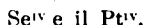
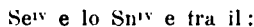
E che il vero isomorfismo si riscontra nei casi in cui vi è somiglianza di costituzioni chimiche indipendentemente dai rigorismi del sistema periodico degli elementi.

Le conclusioni che posso trarre sull'isomorfismo dei composti da me studiati di

Pt^{IV}, Pb^{IV}, Sn^{IV}, Se^{IV}

sono del tutto analoghe e confermano il potere vicariante del

Pb^{IV}, Sn^{IV}, Pt^{IV}

stabilendolo per la prima volta fra il :

Se^{IV} e lo Sn^{IV} e fra il :
Se^{IV} e il Pt^{IV}.

Torino. — Lab. di Chim. Appl. R. Politecnico. Febbraio 1924.

([22]) *J. B.* ed *N. P.*, Atti R. Accad. Lincei, **14**, 5, 457 (1905).

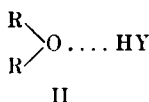
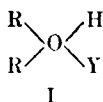
BELLADEN L. e CIAMPA A. — **Nuovi complessi dell' urea con i sali di cadmio.**

Si conoscono numerosi complessi dell'urea con i sali metallici ([1]). Di particolare interesse sono i complessi con il cromo studiati prima da Sell ([2]) e poi da Werner ([3]). Questo autore dimostrò che tali composti contengono un radicale complesso trivalente della formola $Cr[CON_2H_4]_6$. In questi complessi l'urea si comporta in modo simile all'acqua e non come l'ammoniaca, ossia può ritenersi che l'urea sia legata al metallo per mezzo dell'ossigeno e non dell'azoto.

Secondo il Werner anche nei prodotti di addizione che molti composti organici contenenti ossigeno formano con i sali metallici, si deve considerare il metallo direttamente legato all'ossigeno.

Indicando con $\begin{matrix}R\diagdown\\ \quad\rangle O\\ R\diagup\end{matrix}$ un composto organico ossigenato, si possono assegnare a questi composti di addizione due formole:

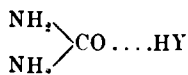
$$\begin{matrix}R\diagdown & & \diagup H\\ & O & \\ R\diagup & & \diagdown Y\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}R\diagdown & \\ & O \ldots\ldots HY\\ R\diagup & \end{matrix}$$

$$\text{I} \qquad\qquad\qquad \text{II}$$

l'idrogeno può essere sostituito da un metallo; Y è un anione.

Il Werner ammette ceme più probabile la formola II, poichè secondo la I (ammettendo cioè la tetravalenza dell'ossigeno) con l'addizione di una molecola di composto ossigenato ad HY si raggiunge la saturazione e non sarebbe più possibile l'addizione di una seconda molecola di composto ossigenato, cosa che invece in molti casi avviene. Adottando la seconda formola, dato che l'idrogeno di HY (od il metallo) può sviluppare più di una valenza secondaria, in determinate condizioni si potrà addizionare più di una molecola del composto ossigenato, come dimostra l'esperienza.

([1]) *Neubauer* e *Kerner*, Ann., **101**, 337 (1875): *Mulden*, Ber. **6**. **1019** (**1873**); ***Heintz A.*** **198, 91** (1879); **202**, 264 (1880): *Meschukin* ***C.*** 1841 (1906): ***Drechsel J.*** pr. **20**. 469 (1879); *Ruspaggiari G.* **26**. (I), **1** (1897). ([2]) Proc. Roy. Soc. **45, 321-345**. ([3]) A. **322**, 296 (1902).

Riferendoci all'urea, sia i sali che essa fa con gli acidi che i composti di addizione con i sali metallici, avrebbero dunque una costituzione analoga che può indicarsi con il seguente schema:

$$\begin{matrix} NH_2 \searrow \\ \quad CO \ldots HY \\ NH_2 \nearrow \end{matrix}$$

dove H può essere sostituito da un metallo.

Nel presente lavoro riferiamo su alcuni nuovi complessi dell'urea con i sali del cadmio. Di questi se ne conosceva uno solo della formola $CdCl_2.[CON_2H_4]_2$ che è stato preparato da Neubauer e Kerner [1].

Alogenuri di cadmio e urea.

Abbiamo constatato che l'urea può dare con gli alogenuri di cadmio due serie di composti corrispondenti alle formule $CdY_2[CON_2H_4]$ $CdY_2[CON_2H_4]_2$.

Clorurі di cadmio e urea.

Mescolando soluzioni alcooliche di $CdCl_2$ e di urea in quantità equimolecolari, cristallizzano dei lunghi aghi bianchi che vennero filtrati alla pompa ed asciugati nel vuoto. Il cadmio fu dosato svaporando a bagno d'aria in crogiuolo tarato gr. 0,50 di sostanza con acido solforico e pesando il residuo di $CdSO_4$; il cloro si determinò col metodo di Volhard e l'azoto col metodo Kjeldhal.

		Cd	Cl	N
	trov. %:	46,05;	Cl 29,10;	N 5,70.
per $CdCl_2—CON_2H_4$ calc.	:	46,17	29,17	5,79.

Il composto con due molecole di urea si ottiene con un grande eccesso di quest'ultima.

Mescolando soluzioni alcooliche e fredde contenenti rispettivamente gr. 5 di $CdCl_22H_2O$ e gr. 30 di urea, dopo poco tempo cristallizzano dei lunghi aghi bianchi. L'analisi ha dato i seguenti risultati.

		Cd	Cl	N
	trov. %:	37,04;	Cl 20,10;	N 9,22.
per $CdCl_2[CON_2H_4]_2$ calc.	:	37,05	20,04	9,12.

(1) Loc. cit.

Altre preparazioni fatte con maggior quantità di urea diedero il medesimo risultato. Con quantità minori di urea si ottennero invece miscele dei due composti con una o due molecole.

Bromuri di cadmio e urea.

Mescolando due soluzioni alcooliche contenenti quantità equimolecolari di bromuro di cadmio e di urea, cristallizzano degli aghi bianchi la cui analisi diede i seguenti risultati:

trov. %: Cd 33,76; Br 48,15; N 4,10.

per $CdBr_2[CON_2H_4]$ caie. : 33,83 48,11 4,21.

Questo complesso è assai più solubile nell'acqua e nell'alcool del precedente composto col cloruro.

Mescolando soluzioni alcooliche contenenti gr. 10 di $CdBr_2 10H_2O$ e gr. 5 di urea si separano degli aghi bianchi la cui composizione è la seguente.

trov. %: Cd 28,51; Br 40,60; N 7,10.

per $CdBr_2[CON_2H_4]_2$ calc. : 28,65 40,75 7,11.

Ioduri di cadmio e urea.

Per ottenere il composto con una molecola di urea bisogna far agire quest'ultima in leggero difetto, altrimenti si forma facilmente il composto con due molecole.

Gr. 20 di CdJ_2 e gr. 2,5 di urea si sciolgono a caldo in poco alcool assoluto. Dopo raffreddamento si agita vivamente con una bacchetta di vetro o meglio si aggiunge un cristallino di una preparaziane precedente. Cristallizzano così dei prismi incolori la cui analisi diede i seguenti risultati.

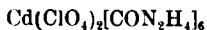
trov. %: Cd 26,25; J 59,45; N 3,28.

per $CdJ_2[CON_2H_4]$ calc. : 26,36 59,56 3,23.

Questo composto è solubilissimo in alcool assoluto ed in acqua. Il complesso con due molecole di urea si ottenne facendo agire gr. 20 di CdJ_2 e gr. 5 di urea, procedendo come sopra si ottengono dei prismi incolori la cui analisi diede i seguenti risultati.

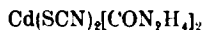
trov. %: Cd 23,08; J 52,15; N 5,70

per $CdJ_2[CON_2H_4]_2$ calc. : 23,10 52,01 5,75.

Perclorato di cadmio e urea.

$Cd(ClO_4)_2[CON_2H_4]_6$

Gr. 20 di perclorato di cadmio e gr. 10 di urea vennero sciolti in poco alcool assoluto. Concentrando nel vuoto si separano dopo alcuni giorni delle tavole trasparenti la cui composizione è la seguente.

trov. %: Cd 16,60; N 12,40.
per $Cd(ClO_4)_2[CON_2H_4]_6$ calc. : 16,74 12,51.

Solfocianato di cadmio e urea.

$Cd(SCN)_2[CON_2H_4]_2$

Si sciolgono in alcool a caldo gr. 20 di solfocianato di cadmio e gr. 15 di urea. Concentrando nel vuoto, dopo qualche giorno cristallizzano dei prismi trasparenti della seguente composizione.

trov. %: Cd 32,15; SCN 33,20.
per $Cd(SCN)_2[CON_2H_4]_2$ calc. : 32,26 33,26.

Tutti i composti descritti, in soluzione acquosa non danno luogo alla formazione di ioni complessi, ma sono invece completamente dissociati in urea e sale di cadmio, cosa che potremmo confermare con determinazioni crioscopiche e misure di conducibilità.

Genova. — Laboratorio di chimica generale della R. Università. Marzo 1924.

ODDO Bernardo e CURTI Dante. — Sulla costituzione del composto ossimico ed immidico della ftaleina del fenolo. - (Nota V. Sulle ftaleine).

In alcune delle Note precedenti [1] sono state esposte le ragioni per le quali le reazioni di copulazione con i diazoniosali possono riuscire vantaggiose per giudicare della struttura di complessi così instabili, quali si mostrano quelli di cui sono formate le ftaleine.

Essendosi già sperimentati in tale senso i sali di fenolftaleina, si è creduto ora che valesse conto di cimentare anche altri derivati dello stesso prodotto, ed abbiamo scelto l'ossima e l'immide, in considerazione sopratutto del fatto che la fenolftaleinossima, (la quale è stata poi l'unica sostanza che abbia dato una seria conferma alla formola chinoide, attribuita ai sali di fenolftaleina), può considerarsi, relativamente a questi sali, come prodotto di una reazione più profonda, richiedendo, per la sua formazione, non solo la presenza di alcali (idrati alcalini), ma anche di una temperatura di molto superiore alla normale.

Lo stesso è da ritenere invece che non avvenga per la fenolftaleinimmide, data la piccola quantità di ioni ossidrili presenti nelle soluzioni ammoniacali, ed in ragione della grande prevalenza in esse del sistema di sinistra nell'equilibrio:

$$\textit{ammoniaca} + \textit{acqua} \rightleftarrows \textit{idrato di ammonio}.$$

Usando con ambedue i prodotti gli idrati alcalini nelle quantità volute da molecole aventi tre idrogeni sostituibili, per la presenza rispettivamente del gruppo ossimico ed imminico, abbiamo fatto agire prima una molecola di diazoniosale e poi, in altra esperienza, tre molecole. In questo modo, mentre si riesce ad introdurre sempre nella fenolftaleinossima un solo gruppo azoico, con l'immide invece si arriva rispettivamente a monoazo ed a bisazocomposti.

Potendo escludersi che ciò, in analogia a quanto sarà accennato poco appresso a proposito della o.diclorofenolftaleina e della o.cresolftaleina, sia da attribuirsi alla negatività del gruppo ossimico nei confronti

(1) *B. Oddo*, questa Gazzetta, **43**, II, 175 (1913); **45**, II, 186 (1913).

coll'immido-gruppo, dato che nelle loro formole lattoidi ambo i gruppi rimangono estranei agli anelli in cui si compie la copulazione, si è portati ad ammettere che una tale differenza di comportamento, rispetto alle reazioni di copulazione, va ricercata in una struttura diversa, che per l'ossima è la chinoide e per l'immide la lattoide. Riferendo le due formole agli azocomposti ottenuti si hanno cioè le seguenti strutture

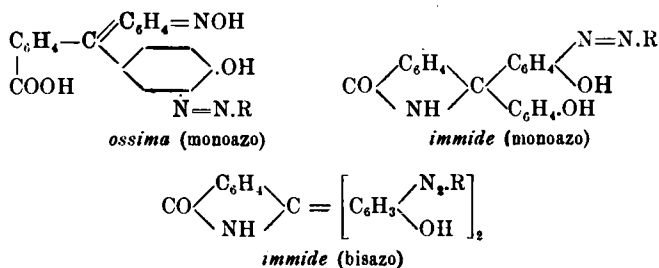
$$C_6H_4(COOH)-C{=}C_6H_4{=}NOH;\ -C_6H_3(OH)(N{=}N.R)$$

ossima (monoazo)

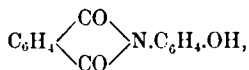
$$CO\langle{C_6H_4 \atop NH}\rangle C\langle{C_6H_3\langle{N=N.R \atop OH} \atop C_6H_4.OH}$$

immide (monoazo)

$$CO\langle{C_6H_4 \atop NH}\rangle C = \left[C_6H_3\langle{N_2.R \atop OH}\right]_2$$

immide (bisazo)

e corrispondentemente ad esse infatti la monoazofenolftaleinossima fornisce facilmente un biacetilderivato; la mono e la bisazofenolftaleinimmide, conducono invece sempre ad un triacetilderivato.

Nel ripreparare la fenolftaleinossima necessaria per le suaccennate esperienze, servendoci del solito metodo, abbiamo notato poi che, assieme all'ossima, si forma costantemente un altro prodotto, sfuggito a tutti gli altri AA. che si sono occupati di detta preparazione: la p.ossiftalanile:

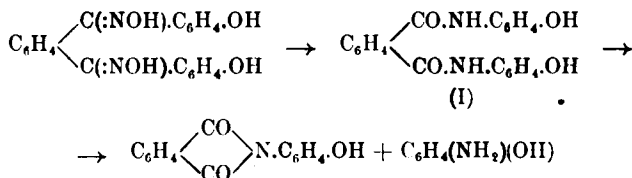
$$C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle N.C_6H_4.OH,$$

identica alla sostanza ottenuta, per primo, da A. Piutti [2], fondendo l'anidride ftalica col p.amminofenolo.

Di una p.ossiftalanile si occupa anche H. Meyer [3], avendola ottenuta trattando la fenolftaleinossima con una soluzione idroalcoolica di cloridrato di idrossilammina in eccesso. Fautore della formola chetonica dei sali di fenolftaleina, in seguito ad una complessa trasposizione, circa della stessa natura di quella osservata per l'etilidene e la benzilidene ftalide [4], Meyer spiegherebbe la formazione di questo prodotto,

[2] Questa Gazzetta, **16**, 251 (1886). [3] Mon., **20**, 337 (1899). [4] *G. Neumann*, Ber., **18**, 14 (1895).

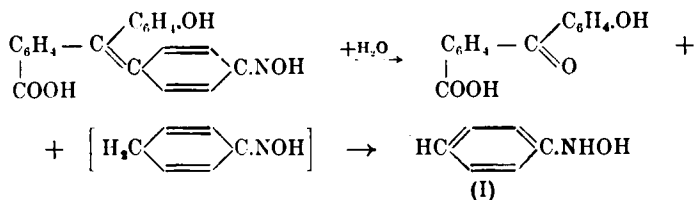
ammettendo che in un primo tempo si formi una diossima, poi, in seguito ad una doppia trasposizione di Beckmann, si avrebbe il prodotto (I), il quale per ultimo, eliminando una molecola di p.amminofenolo, darebbe la p.ossifenilftalimmide:

$$C_6H_4\begin{cases} C(:NOH).C_6H_4.OH \\ C(:NOH).C_6H_4.OH \end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases} CO.NH.C_6H_4.OH \\ CO.NH.C_6H_4.OH \end{cases} \underset{(I)}{} \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_4\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}N.C_6H_4.OH + C_6H_4(NH_2)(OH)$$

Ora a noi sembra che la formazione di p-ossiftalanile e p-amminofenolo possa essere facilmente spiegata anche pigliando come prodotto di partenza la monossima, e nella sua forma chinoide.

Su di essa cioè si provocherebbe in un primo tempo un'idrolisi per opera dell'acido cloridrico (del cloridrato di idrossilammina), per cui verrebbe scissa in chetossiacido, e cioè nell'acido p-ossibenzoil-o-benzolco. ed in una chinossima idrogenata (β-fenilidrossilammina (I):

$$\underset{COOH}{C_6H_4} - C\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C\langle C_4H_4 \rangle C.NOH \end{cases} \xrightarrow{+H_2O} \underset{COOH}{C_6H_4} - C\begin{cases} C_6H_4.OH \\ O \end{cases} +$$

$$+ \left[H_2C\langle C_4H_4 \rangle C.NOH \right] \rightarrow \underset{(I)}{HC\langle C_4H_4 \rangle C.NHOH}$$

che Friedländer ([5]) non potè riconoscere come tale, sconoscendosi allora la sua facile isomerizzazione in p ammidofenolo ([6]).

Facendo agire infatti, come abbiamo potuto accertarci, sulla fenolftaleinossima una soluzione sia in alcool assoluto che in alcool a 75° di idrossilammina libera ed in ambiente debolmente alcalino, si riottiene la fenolftaleinossima inalterata, ciò che sta a dimostrare appunto che l'idrolisi è provocata effettivamente dall'acido cloridrico.

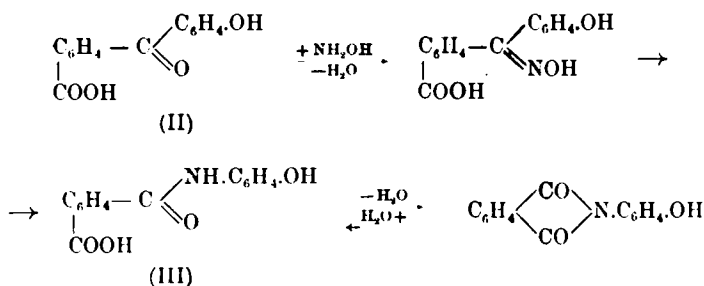
([5]) Ber., 26, 174 (1898). ([6]) Tale trasformazione che, come si potè constatare in seguito, avviene con grande facilità, sia che si operi in presenza di acido solforico, sia in soluzione neutra, viene ormai spiegata secondo la formazione intermedia di un p-immidoidrochinone (*Bamberger*, Ber., 33, 3600 (1900).

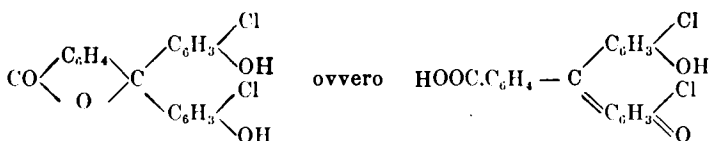
In un secondo tempo poi l'acido p-ossibenzoil-o-benzoico (II), reagisce con l'idrossilammina per dare la corrispondente ossima, che tosto si isomerizza, in seguito alla trasposizione di Beckmann, nell'acido p-ossifenilftalamico (III). Questo infine perde facilmente una molecola di acqua per dare la p-ossiftalanile (IV):

$$\underset{\underset{COOH}{|}}{C_6H_4} - C \begin{matrix} \diagup C_6H_4.OH \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{matrix} \quad \underset{-H_2O}{\overset{+NH_2OH}{\longrightarrow}} \quad \underset{\underset{COOH}{|}}{C_6H_4} - C \begin{matrix} \diagup C_6H_4.OH \\ \diagdown\!\!\diagdown NOH \end{matrix} \rightarrow$$

(II)

$$\rightarrow \underset{\underset{COOH}{|}}{C_6H_4} - C \begin{matrix} \diagup NH.C_6H_4.OH \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{matrix} \quad \underset{H_2O+}{\overset{-H_2O}{\rightleftarrows}} \quad C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} N.C_6H_4.OH$$

(III)

Prima di passare alla parte sperimentale vogliamo per ultimo ricordare che recentemente F. Consonno e C. Apostolo ([7]) hanno cercato di portare un contributo sulla discussa costituzione delle ftaleine, copulando un composto della fenolftaleina, per il quale si rendesse impossibile la formazione del bisazo, corrispondente alla formula chinoide. Fecero uso dell'o-diclorofenolftaleina:

$$CO \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown \;\; O \;\; \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup C_6H_3 \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OH \end{matrix} \\ \diagdown C_6H_3 \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OH \end{matrix} \end{matrix} \quad \text{ovvero} \quad HOOC.C_6H_4 - C \begin{matrix} \diagup C_6H_3 \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OH \end{matrix} \\ \diagdown\!\!\diagdown C_6H_3 \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{matrix} \end{matrix}$$

ed avendo ottenuto un monoazo attribuiscono alla « fenolftaleina ed ai suoi sali » costituzione chinoide.

Ora, a parte che la questione, così come oramai viene da tutti posta, va differenziata fra fenolftaleina come molecola libera e sali di fenolftaleina, ci sembra che l'avvenuta introduzione di un solo azogruppo nella dicloroftaleina potrebbe dipendere dalla presenza dei due atomi di cloro, relativamente al fatto che, in linea generale, l'attività di un copulante diminuisce ed anche si annulla se presenti, in esso, gruppi

([7]) Questa Gazzetta. 51, 60 (1921).

negativi. Avverrebbe cioè l'opposto che per i diazoderivati, che con gli stessi gruppi diventano più attivi. (Hantzsch e Reddelien, « Die Diazoverbindungen » pagine 74-75; Verlag von J. Springer, Berlin 1921). Una conferma in questo senso si avrebbe, come ci ha comunicato gentilmente il Prof. Dott. Cesare Finzi, con copulazioni eseguite con la o.creosolftaleina: i due gruppi alchilici cioè che essa contiene, e che sono positivi, favoriscono la reattività del copulante, ragione per cui si può arrivare anche a dei bisazo.

PARTE SPERIMENTALE.

Fenolftaleinossima. — Per ottenerla si partì da gr. 50 (1 mol.) di fenolftaleina disciolti in 500 cc. di una soluzione al 10 % di idrato sodico (5 molecole) e gr. 15 (1 mol. e $^{1}/_{2}$) di cloridrato d'idrossilammina. Dopo aver riscaldato a ricadere, per circa un quarto d'ora, si aggiunsero alla soluzione ancora calda 100 cc. di alcool, quindi acido acetico fino a reazione acida. Si è formato così un denso ed abbondante precipitato giallo canarino; che, filtrato alla pompa, è stato ripetutamente lavato con acqua calda ed alcool, quindi posto ad asciugare su carta da filtro. Per purificarlo ulteriormente si è provato, come consiglia Friedländer, di sciogliervo in una soluzione diluita di idrato potassico, addizionarlo di un terzo del suo volume di alcool e quindi di precipitarlo con acido acetico. Così operando però, il prodotto non fonde che a 198-200°, mentre Friedländer dà 212°, e tale distacco si mantiene ancora dopo un lavaggio continuato con alcool in cui è poco solubile, eseguito a lungo in estrattore Soxlet, ed anche dopo cristallizzazione, ottenuta partendo da molto alcool etilico bollente o da etere acetico. Come massimo di punto di fusione si ha 203°. Dall'etere acetico la fenolftaleinossima cristallizza in tavolette a contorno quadrato; dall'alcool etilico in piccoli cristalli, dotati di pleocroismo da incoloro a giallo zolfo, notevolmente marcato, con birefrazione abbastanza alta e con allungamento negativo; appartengono certamente ad un sistema uniassico.

Lasciando a sè le acque madri della suddetta preparazione per circa un mese si separa una sostanza sotto forma di polvere grigia, discretamente solubile in alcool etilico, dal quale si ottiene con facilità in cristalli grigi con riflessi argentei. Ripurificati in presenza di nero animale, rimangono leggermente colorati in giallo, con riflessi argentei e fondono a 286°. Sono cristalli lamellari, birefrangenti, allungati a forma di lista e terminate da due faccette inclinate di 112° fra di loro, con estinzione rigorosamente parallela. Le lamelle sono otticamente bias-

siche, ed il piano assiale è parallelo all'allungamento della lamina ([8]). Da questa emerge la bisettrice acuta con carattere negativo. La sostanza è rombica.

Trov. %: C 70,50; H 3,99; N 6,10.

Fornisce un acetilderivato che, purificato ripetutamente da benzolo, si presenta in minuti cristalli bianchi, solubili in alcool ed etere acetico, pochissimo in etere solforico; p. f. 235-236°.

La determinazione del numero di acetili diede:

Trov. %: 15,10; calc. per la monoacetil-p-ossiftalanile 15 30.

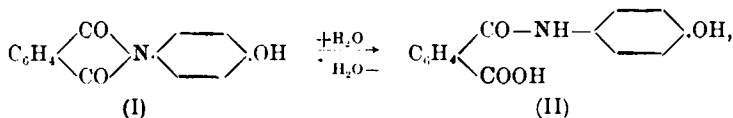
Nella saponificazione si riottiene il prodotto di partenza a p. f. 286°,

Si sono fatti anche dei tentativi di determinazione del peso molecolare, usando come solventi l'acido acetico, il benzolo e la naftalina, ma senza alcun risultato per la pochissima solubilità del prodotto in detti solventi.

Le predette analisi e le proprietà sopra riportate, corrispondono tuttavia molto bene per la p-ossiftalanile, $C_{14}H_9O_3N$ (I), per la quale si calcola: C % = 70,25; H % = 3,79; N % = 5,86.

Si scioglie nella potassa anche diluita, fornendo il sale potassico dell'acido p-ossifenilftalamico (II):

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}N.C_6H_4.OH \quad \underset{-H_2O}{\overset{+H_2O}{\rightleftharpoons}} \quad C_6H_4\begin{cases}CO-NH-C_6H_4.OH,\\COOH\end{cases}$$

(I) (II)

acido che fonde a 220-225° perdendo una molecola d'acqua per ridare la p-ossiftalanile ([9]).

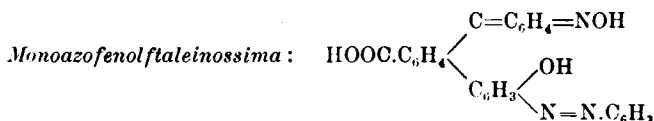
In relazione a quanto si è precedentemente esposto, abbiamo creduto pure opportuno di confrontare la nostra sostanza con quella che si ottiene mediante il processo di Meyer.

Gr. 2 di fenolftaleinossima vennero trattati riscaldando a b. m. bollente con gr. 2 di cloridrato di idrossilammina, disciolti in 120 cc. di una miscela, a parti uguali, di alcool ed acqua. Quando anche l'ossima passò in soluzione, se ne aggiunsero altri gr. 2, assieme a gr. 2 di nuovo cloridrato d'idrossilammina e si continuò a riscaldare per circa due ore.

([8]) Devo queste e le precedenti notizie al collega prof. Emilio Repossi dell'Università di Torino, che qui mi è grato ringraziare. — B. Oddo. ([9]) Tale punto di fusione fu determinato seguendo le indicazioni date, al riguardo, da Piutti. Ber., **36**, 998 (1903).

Col raffreddamento successivo si separarono delle scagliette grigio-madreperlacee che, purificate da alcool etilico, in presenza di nero animale, fusero nettamente a 286°, che è il p. di fus. del nostro prodotto. Presenta inoltre, all'esame cristallografico, gli stessi valori angolari, ed i punti di fusione di miscele diverse dei due prodotti corrispondono sempre a 286°.

Accanto quindi alla monofenolftaleinossima si ottiene della p.ossiftalaniie, con formazione contemporanea di p.ammidofenolo (che si è potuto pure isolare).

Monoazofenolftaleinossima : $HOOC.C_6H_4 \langle {C=C_6H_4=NOH \atop C_6H_3 \langle {OH \atop N=N.C_6H_5}}$

La soluzione di gr. 10 di ossima (1 mol.), e gr. 3,60 di NaOH (3 mol.) in 100 cc. di acqua, si è versata, a poco a poco, mantenendo la temperatura intorno a 0°, sulla soluzione di fenildiazonio (1 mol.), curando che, a copulazione finita, la reazione fosse leggermente alcalina. Precipita un prodotto color marrone che fonde, così grezzo, a 160-162°. Per purificarlo si è trattato ripetutamente con piccole porzioni di alcool metilico bollente, in cui è poco solubile, e poi si è cristallizzato dallo stesso solvente, facendo concentrare le soluzioni (alterabili, visibilmente, se lasciate all'aria) in essicatore nel vuoto. Si separa così una sostanza cristallina fusibile a 202°.

Trov. %: C 71,51 ; H 4,62 ; N 9,36.

per $C_{26}H_{19}O_4N_3$ (monoazo) calc. %: C 71,36 ; H 4,38 ; N 9,61.

Per un bisazo, $C_{32}H_{23}O_4N_5$ si calcola: C 69,24 ; H 4,53 ; N 13,70.

Oltre che in alcool metilico il prodotto è poco solubile in alcool etilico, quasi insolubile in benzolo, ligroina ed etere di petrolio, discretamente solubile in acido acetico glaciale.

Acetilderivato. — La sostanza precedente, messa a bollire, per circa due ore, con anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso, fornisce un acetilderivato, che cristallizzato dall'alcool etilico si presenta in minutissimi cristalli aghiformi fondenti a 231-233°.

trov. %: N 8,81.

per $C_{30}H_{23}O_6N_3$ calc. : 8,06 (biacetilderivato del monoazo).

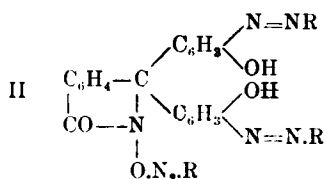
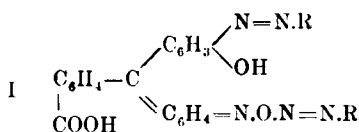
Determinazione del numero d'acetile. — Si fece uso di soluzioni N/2 di idrato potassico e di acido solforico.

per $C_{30}H_{23}O_6N_3$ calc. % : ($CH_3.CO-$) 16,50.

Per un monoacetilderivato si calcola 8,97 ; per un triacetile 22,91 %.

Quantunque i risultati che abbiamo sopra riportato, si accordino con una costituzione chinonica della fenolftaleinossima, abbiamo tuttavia voluto vedere se, operando in presenza di un eccesso di sale di diazonio, fosse stato possibile arrivare ad un bisazo (I), anzichè ad un trisazo (II):

I $C_6H_4-C(-C_6H_3(N{=}N.R)(OH))(=C_6H_4{=}N.O.N{=}N.R)$, C_6H_4—COOH

II $C_6H_4-C(-C_6H_3(N{=}NR)(OH))(-C_6H_3(OH)(N{=}N.R))$, C_6H_4—CO—N (legato al C), N—$O.N_2.R$

ammettendo, in ambo i casi, che anche il gruppo ossimico potesse copularsi.

Abbiamo perciò preparata dapprima una soluzione di cloruro di fenildiazonio, sciogliendo gr. 4,20 di anilina in gr. 3,30 di acido cloridrico, diluito con acqua, ed aggiungendo alla soluzione ottenuta, raffreddata a 0°, gr. 3,10 di nitrito di sodio sciolto in acqua. Nella soluzione del diazosale (3 mol.) così ottenuta, abbiamo versato, a poco a poco, una soluzione di una molecola (5 gr.) di fenolftaleinossima, e 3 molecole (1,80 gr.) di idrato sodico disciolti in 100 cc. di acqua.

Si è ottenuto un precipitato color verde scuro, facilmente alterabile, che, così grezzo imbrunisce a 95-100° per fondere poi completamente a 210-215° (p. di fus. del monoazo 200°).

Per purificarlo lo si è trattato col doppio del suo volume di alcool metilico riscaldando fino ad ebollizione incipiente, vi si è aggiunto quindi un moderato eccesso (circa 5 volte il suo volume) di etere solforico. É rimasta in tal modo indisciolta una sostanza costituita da minuti cristalli di color giallo intenso, a p. f. 218-220°, facilmente solubile nei due alcooli metilico ed etilico, quasi insolubile negli altri solventi organici (etere, benzolo, ligroina ecc.).

Dal filtrato poi, per aggiunta di un grande eccesso di etere. si ottiene (dopo circa 24 ore di riposo) una nuova porzione dello stesso prodotto. Ridisciolto nella quantità strettamente necessaria di alcool etilico, precipita facilmente per aggiunta di un moderato eccesso di etere: con tale trattamento il suo punto di fusione sale rapidamente, e due precipitazioni sono state sufficienti per avere come p. f. costante 230 231°,

Il basso tenore in azoto che questo prodotto contiene ci ha fatto però subito escludere che possa trattarsi di qualcuno dei possibili azo-

composti. Probabilmente la reazione si svolge in modo molto complesso, appunto per l'entrata in giuoco del gruppo ossimico.

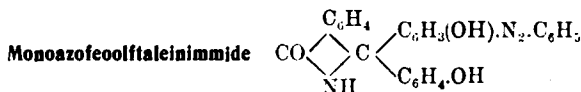
Ci ripromettiamo di ritornare su tale argomento.

Fenolftaleinimmide. — Pe prepararla siamo partiti da 20 gr. di fenolftaleina e 200 gr. di ammoniaca acquosa satura, che vennero scaldati in tubi chiusi, per tre ore tra 160° e 170°.

La soluzione ammoniacale, colorata in giallo brunastro, che in tal modo si ottiene, venne riscaldata a b. m. onde allontanare la maggior parte dell'ammoniaca di cui si neutralizzarono poi le ultime porzioni. mediante l'aggiunta di acido cloridrico diluito.

Si ottenne in tal modo un precipitato bianco giallastro che, cristallizzato ripetutamente da alcool acquoso, si presenta in piccoli cristalli bianchi a p. f. 259-261°.

Monoazofenolftaleinimmide

$$CO \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup C_6H_3(OH).N_2.C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_4.OH \end{matrix}$$

Gr. 1,46 di anilina vennero disciolti in gr. 1,72 di acido cloridrico diluito con acqua; si raffreddò la soluzione a 0° quindi la si diazotò con gr. 1 di nitrito di potassio. La soluzione fredda del sale di diazonio (1 mol.) venne quindi versata, a poco a poco ed agitando, su una soluzione ugualmente fredda, di gr. 5 di fenolftaleinimmide (1 mol.), e gr. 1,30 di idrato di sodio in 100 cc. di acqua. Si ottenne così un precipitato color giallo aranciato che, raccolto ed asciugato, fonde a 80-85°. Lo si è purificato precipitandolo dapprima con benzolo, dalla sua soluzione in etere (allo scopo di eliminare la maggior parte delle impurezze che nuocciono alla cristallizzazione), quindi cristallizzandolo ripetutamente dall'etere solforico.

Puro si presenta in minuti cristalli giallo pallido, facilmente solubili nei due alcooli metilico ed etilico, discretamente solubili in etere solforico, pressochè insolubili in benzolo e benzina; p. di f. 248 250°.

trov. %: N 9,84.

calc. per un monoazo ($C_{26}H_{19}O_3N_3$) N % = 9,15; per un bisazo ($C_{32}H_{23}O_3N_5$) N % = 13,33.

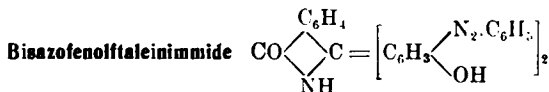
Acetilderivato. — Lo si è ottenuto facendo bollire per circa 4 ore il prodotto precedente con un leggero eccesso di anidride acetica in presenza di un pezzetto di acetato sodico fuso. Decomponendo poi l'eccesso di anidride acetica con acqua si ottiene una polvere colorata in giallo aranciato, facilmente solubile in alcool metilico ed acetico, po-

chissimo solubile negli altri solventi. Cristallizzata ripetutamente dall'alcool etilico fonde nettamente a 183°.

Esso è un triacetilderivato, infatti la determinazione del numero di acetili diede i seguenti risultati:

trov. %: CO—CH_3 23,41.

calc. : 15,72 per un biacetile; 23,58 per un triacetile.

Bisazofenolftaleinimmide $CO\langle_{NH}^{C_6H_4}\rangle C = \left[C_6H_3\langle_{OH}^{N_2.C_6H_5}\right]_2$

Per la preparazione di questo bisazocomposto si preparò dapprima una soluzione di 2 molecole di cloruro di diazobenzolo, ottenuta da gr. 4,40 di anilina, gr. 3,26 di nitrito sodico e gr. 3,45 di acido cloridrico e si versò a poco a poco, nella soluzione di una molecola (gr. 5) di fenolftaleiniinmide e di gr. 1,80 di idrato sodico in 100 cc. di acqua. Si ottenne così un prodotto che, separato ed asciugato, si presenta come una polvere rosso-bruna a p. f. 85-89°; per purificarlo si lava con etere solforico, facendo uso di un estrattore Soxhlet, fino ad esaurimento; poi dal liquido etereo, per aggiunta di benzolo, si ottiene un prodotto che risulta identico al monoazo descritto più sopra.

Sul filtro rimane invece un prodotto bruno che, cristallizzato ripetutamente dall'alcool metilico, si presenta in piccoli cristalli giallo-bruni, a p. f. 270-272°, facilmente solubili nei due alcooli metilico ed etilico, pressochè insolubili negli altri solventi organici.

trov. %: N 13,52; 13,41.

per monoazo calc. : 9,95.

» bisazo » : 13,33.

Acetilderivato. — Lo si è ottenuto nel solito modo per ebollizione (prolungata per 4 ore) con anidride acetica in eccesso e un pezzetto di acetato sodico.

Cristallizzato ripetutamente da benzolo, si presenta come una polvere minutamente cristallina, colorata in bruno, discretamente solubile in alcool metilico, etilico ed in benzolo, meno solubile negli altri solventi ed a p. f. 207-208°.

La determinazione del numero degli acetili diede i seguenti risultati:

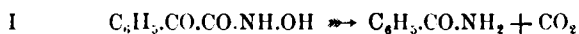
trov. %: CH_3—CO = 19,89.

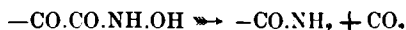
calc. : per un biacetile = 13,21; per un triacetile = 19,81.

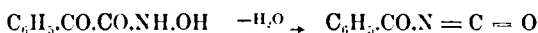
Pavia. — Istituto chimico farmaceutico della R. Università. Marzo 1924.

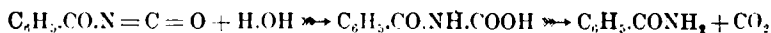
GASTALDI C. — Sintesi dei composti triazolici 1,2,4 - Acido benzoilformidrossammico e derivati - Nota VIII.

L'acido benzoilformidrossammico $C_6H_5.CO.CO.NHOH$ oppure $C_6H_5.CO.C(OH)(=NOH)$ ha il comportamento che si prevedeva dalla sintesi dei composti triazolici 1,2,4- dagli arilidrazoni dell'acido piruvilidrossammico [1]; infatti alla temperatura di fusione si scinde pressochè quantitativamente in benzammide e anidride carbonica.

$$\text{I} \qquad C_6H_5.CO.CO.NH.OH \rightarrow C_6H_5.CO.NH_2 + CO_2$$

La reazione *sembra caratteristica per gli acidi idrossammici liberi aventi l'aggruppamento* —CO.CO.NH.OH *oppure* —CO.C(OH)(= NOH), cioè essi alla temperatura di fusione svolgono anidride carbonica e l'amminogruppo che si origina si lega all'altro atomo di carbonio:

$$-CO.CO.NH.OH \rightarrow -CO.NH_2 + CO_2$$

Nel caso riferito dell'acido benzoilformidrossammico [1] la reazione si spiega ammettendo, che come prodotto intermedio, si formi il benzoilisocianato,

$$C_6H_5.CO.CO.NH.OH \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5.CO.N = C = O$$

il quale per le spiccate proprietà additive dell'aggruppamento — N = C = O, (analogo a quello dei cheteni = C = C = O), addiziona una molecola di acqua per dare il benzoiluretano che successivamente si scinde in anidride carbonica e benzammide.

$$C_6H_5.CO.N = C = O + H.OH \rightarrow C_6H_5.CO.NH.COOH \rightarrow C_6H_5.CONH_2 + CO_2$$

Io avevo già osservato che anche per interpretare la formazione del 1-fenil-3 metil-5-idrossi-1,2,4-triazolo dal acetilderivato del fenilidra-

[1] Questa Gazzetta, 53, 638 (1923).

zone dell'acido piruvilidrossammico, $C_6H_5.NH.N = C(CH_3)-CO.NH.O.COCH_3$ si doveva ammettere la formazione dell'isocianato corrispondente $C_6H_5.NH.N = C(CH_3)-N = C = O$ ([2]), perchè se la sintesi di detto triazolo si fosse svolta formandosi, come prodotto intermedio, l'anidride mista del fenilidrazone dell'acetiluretano (II) si sarebbe ottenuto l'acetilderivato del composto triazolico che è stabile nelle condizioni di esperienza in cui si opera:

II

```
CH3.C—CO.NH.O.COCH3  →→  CH3.C—NH—CO.O.COCH3
    ||                       ||
    N—NH—C6H5                N        NH
                                       |
                                      C6H5

        CH3—C—N = C.O.CO.CH3
            ||     |
            N —— N
                   |
                  C6H5
```

invece risulta il composto triazolico secondo lo schema:

```
                                  —CH3.COOH
          CH3.C—CO.NH.O.COCH3    →→
              ||                  isomerizzazione
              N—NH
                 |
                C6H5
CH3—C—N = C = O              CH3—C—N = C—OH
    ||                            ||     |
    N        NH        →→         N ——— N
              |                          |
             C6H5                       C6H5
```

Quantunque nelle reazioni riferite, si intuisse la formazione intermedia dell'isocianato, io però non ero ancora riescito a dimostrarla, di conseguenza l'interpretazione sullo svolgimento della sintesi dei composti triazolici dagli arilidrazoni degli acidi idrossammici della struttura:

```
Alc(Ar)—C.CO.NH.OH
        ||
        N—NH.Ar1
```

aveva solamente il valore di un'ipotesi assai verosimile.

([2]) Questa Gazzetta, **53**, 629 (**1923**).

I composti triazolici e la benzammide possono formarsi rispettivamente dagli acilderivati degli arilidrazoni degli acidi idrossammici Alc(Ar)—C(=N—NH.Ar$_1$)—CO.NH.O.CO.Alc. e dall'acido benzoilformidrossammico C_6H_5.CO.CO.NH.OH riscaldando le sostanze alle rispettive temperature di fusione. La reazione in questi casi è determinata dalla temperatura infatti avviene anche riscaldando le soluzioni delle suddette sostanze in solventi neutri a punto di ebollizione elevato, quali il naftalene e il β e l'α-metilnaftalene. Ora risulta dimostrato che nelle reazioni citate, si formano gli isocianati, perchè impiegando come solvente l'anilina si ottengono le uree disostituite simmetricamente. Così dall'acetilderivato del metilfenilidrazone dell'acido piruvilidrossammico si ottiene la difenilurea simmetrica, e dall'acido benzoilformidrossammico la benzoilfenilurea simmetrica per le reazioni:

IV

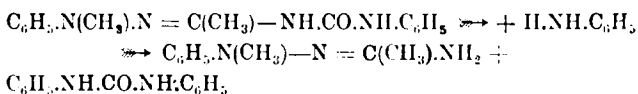
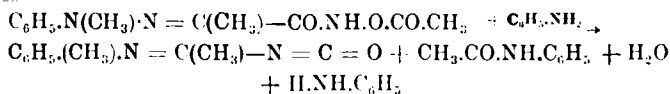
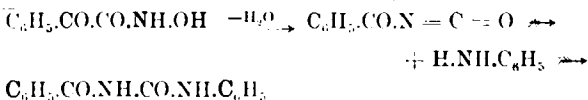
$$C_6H_5.N(CH_3).N = C(CH_3)—CO.NH.O.CO.CH_3 \xrightarrow{+ C_6H_5.NH_2} C_6H_5.(CH_3).N = C(CH_3)—N = C = O + CH_3.CO.NH.C_6H_5 + H_2O$$

$$+ H.NH.C_6H_5$$

$$C_6H_5.N(CH_3).N = C(CH_3)—NH.CO.NH.C_6H_5 \rightarrow + H.NH.C_6H_5$$

$$\rightarrow C_6H_5.N(CH_3)—N = C(CH_3).NH_2 + C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_5$$

V

$$C_6H_5.CO.CO.NH.OH \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5.CO.N = C = O \rightarrow + H.NH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.CO.NH.CO.NH.C_6H_5$$

Le reazioni cui danno origine gli acidi idrossammici R.CO.CO.NH.OH si dovrebbero ora esaminare dal punto di vista della trasposizione di Hoffmann-Curtius-Beckmann e le varie ipotesi ad essa collegate. La questione sarà trattata in un'altra Nota, quando avrò ultimato le ricerche che ho in corso.

Sulla preparazione e sulle proprietà dell'acido benzoilformidrossammico e di alcuni suoi derivati.

L'acido benzoilformidrossammico si ottiene come ho già reso noto per azione del bisolfito sodico sul cloruro dell'acido benzoilformidrossimmico ([3]). Non risulta sotto forma di acilderivato per azione dell'acetato o del benzoato di argento sulla soluzione eterea o sulla sospensione benzenica del cloruro dell'acido benzoilformidrossimmico ([4]); con queste reazioni risulta invece quantitativamente il perossido della dibenzoilgliossima $(C_6H_5.CO)_2(C_2N_2O_2)$; nè si forma per azione dell'ossido di argento umido (idrossido d'argento) sul cloruro dell'acido benzoilformidrossimmico, nè, come del resto si comprende, per azione dell'idrossilammina sull'estere etilico dell'acido fenilgliossilico. Con quest'ultima reazione risulta l'ossima dell'acido benzoilformidrossammico e precisamente la forma che nella Nota precedente ho indicato con la lettera α.

L'acido benzoilformidrossammico è poco energico, stabile a freddo verso le soluzioni degli idrossidi dei metalli alcalini e verso le soluzioni degli acidi minerali.

Il sale sodico è giallo paglierino, discretamente solubile a freddo nell'acqua. Trattando la soluzione acquosa circa $^{N}/_{3}$ del sale sodico, con soluzioni normali di acetato di piombo, nitrato di bario, cloruro di zinco, cloruro di calcio, si separano subito i rispettivi sali colorati in giallo paglierino in forma microcristallina. Non ho mai osservato, come riferisce Böeseken ([5]) la separazione dei sali di calcio, di zinco e di piombo allo stato gelatinoso, nè che l'acido benzoilformidrossammico riduca a freddo il nitrato di argento. Trattando la soluzione dell'acido benzoilformidrossammico leggermente ammoniacale con nitrato di argento, si separa subito in fiocchi giallo-oro il sale di argento stabile a freddo, per un certo periodo di tempo, anche alla luce diffusa. Perciò l'asserzione di detto autore che dal perossido della dibenzoilgliossima per azione dell'idrossido di potassio, risulti l'acido benzoilformidrossammico, richiede di essere riconfermata, ciò che ora, dopo la conoscenza delle proprietà dell'acido benzoilformidrossammico, riescirà facile.

Per azione dell'idrossilammina sull'acido benzoilformidrossammico, risulta l'ossima, forma α (pf. 177°) la quale si isomerizza facilmente nella

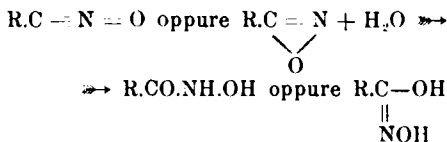
([3]) Questa Gazzetta, **54**, 223 (1924). ([4]) Ber., **32**, 1654 (1889); 1975 (1889).
([5]) Rec. trav. chim., **31**, 219 (1912).

forma β (pf. 189°) per riscaldamento con acido acetico diluito. La forma α e la forma β sono stabili e danno sali di rame colorati in verde oliva, insolubili in acido acetico, dai quali per azione dell'acido solforico si ottengono le rispettive forme dell'ossima.

Anche in questo caso le proprietà delle ossime dell'acido benzoilformidrossammico e dei rispettivi sali non coincidono con quanto riferisce Wieland e Semper ([6]). Perciò ora che sono note alcune delle proprietà delle ossime dell'acido benzoilformidrossammico sarà facile e anche utile stabilire se realmente una di dette forme risulta per azione degli alcali sul supposto fenilfurossano, cioè sull'ossido dell'ossima del cianuro di benzoide $C_6H_5.C(=NOH)-C=N \to O$ secondo le recenti ricerche di G. Ponzio ([7]).

Al riguardo osservo che siccome i nitrilossidi si possono considerare anidridi interne degli acidi idrossammici R.CO.NH.OH oppure R.C(OH)(=NOH) $\xrightarrow{-H_2O}$ R.C ≡ N = O oppure R.C = N (ponte O) è logico ritenere che, in determinate condizioni di esperienza essi diano gli acidi idrossammici:

$$R.C \equiv N = O \text{ oppure } R.C = N \text{ (ponte O)} + H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow R.CO.NH.OH \text{ oppure } R.C(=NOH)-OH$$

Benzammide dell'acido benzoilformidrossammico.

Gr. 0,5 di acido benzoilformidrossammico si riscaldano con bagno di olio alla temperatura di fusione; avviene una reazione vivacissima, si svolge anidride carbonica e risulta benzammide.

trov. %: N. 11,39.

per C_7H_7ON calc. : 11,57.

([6]) A., 353, 48, 59 (1907). ([7]) Questa Gazzetta, 53, 379, 507 (1923).

Difenilurea simmetrica dal acetilderivato del metilfenilidrazone dell'acido piruvilidrossammico $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_5$.

Preparazione. — Una soluzione di gr. 3 di acetilderivato del metilfenilidrazone dell'acido piruvilidrossammico ([8]) in gr. 8 di anilina si riscalda con bagno di olio a 125-126°. Appena s'inizia la reazione che si manifesta con svolgimento di bollicine gassose si toglie il palloncino dal bagno e si lascia che la reazione si svolga. Dopo raffreddamento il prodotto della reazione si tratta con acido cloridrico diluito, si attende che solidifichi completamente, si raccoglie poi alla pompa si lava con acqua e si cristallizza dall'alcool.

Si ottiene così la difenilurea in aghi incolori fusibili a 235°.

trov. %: N 13,17.
per $C_{13}H_{12}ON_2$ calc. : 13,20.

Gli altri prodotti formatisi nella reazione non vennero isolati.

Benzoilfenilurea dall'acido benzoilformidrossamoiico

$C_6H_5.CO.NH.CO.NH.C_6H_5$.

Preparazione. — Una soluzione di gr. 0,5 di acido benzoilformidrossammico in gr. 3 di anilina si riscalda fino a 145°. Dopo raffreddamento il prodotto della reazione si tratta con acido cloridrico diluito, si raccoglie, si lava con acqua e si cristallizza dall'alcool. Aghetti setacei fusibili a 207°.

trov. %: N 11,58.
per $C_{14}H_{12}O_2N_2$ calc. : 11,70.

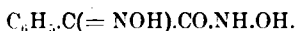
Perossido della dibenzoilgliossima $(C_6H_5.CO)_2(C_2N_2O_2)$.

Preparazione. — Si forma con ottimo rendimento trattando il cloruro dell'acido benzoilformidrossimmico con acetato o con benzoato di argento. Volendo impiegare questo metodo per preparare detto composto

([8]) Questa Gazzetta, **53**, 644 (1923).

conviene impiegare l'acetato di argento. La condotta della reazione non richiede precauzioni speciali, procede però nel miglior modo trattando il cloruro dell'acido benzoilformidrossimmico sospeso in benzene con la quantità necessaria di acetato d'argento. Ultimata la reazione si filtra: per evaporazione del solvente si ottiene il perossido in prismetti incolori fusibili a 86-87° conforme a quanto riferisce Hollmann (9).

Ossima dell'acido benzoilformidrossammico (form. α)

$C_6H_5.C(=NOH).CO.NH.OH.$

Preparazione. — Ad una soluzione ben raffreddata di idrossilammina, ottenuta trattando gr. 8 di cloridrato di idrossilammina sciolti in 55 cc. di alcool metilico con gr. 13,5 di etilato sodico sciolti in 45 cc. di alcool assoluto, s'aggiungono gr. 10 di estere etilico dell'acido fenilgliossilico (10) poi la miscela s'immerge in acqua e ghiaccio. Una parte dell'ossima si separa subito sotto forma del sale sodico e dopo un'ora si può raccogliere alla pompa, un'altra parte si ottiene invece dalle acque madri aggiungendo dell'etere. Dal sale sodico dell'ossima conviene preparare il sale di rame che poi si decompone con acido solforico al 20 %. Estraendo più volte la soluzione solforica con etere ed eliminando poi il solvente si ottiene la forma α dell'ossima in aghetti incolori fusibili a 174° (allo stato puro fonde a 177°) (11).

Sale sodico dell'acido benzoilformidrossammico $C_8H_6O_3NNa$

Preparazione. — Nel miglior modo si ottiene trattando la soluzione alcoolica dell'acido con la quantità teorica di soluzione alcoolica di etilato sodico. Dall'acqua cristallizza in prismetti giallo-paglierini; riscaldato su lamina di platino deflagra.

trov. %: Na 12,17.
per $C_8H_6O_3NNa$ calc. : 12,30.

(9) Ber., **20**, 3360 (1887). (10) American chemical Journal, **50**, 389 (1913).
(11) Assieme all'ossima dell'acido benzoilformidrossammico form. α. che costituisce il prodotto principale della reazione fra l'estere e l'idrossilammina, si formano altre sostanze delle quali mi occuperò in seguito,

Sale di argento dell'acido benzoilformidrossammico $C_8H_6O_3NAg$.

Preparazione. — Si separa in fiocchi giallo oro trattando la soluzione leggermente ammoniacale dell'acido con nitrato d'argento. Riscaldato su lamina di platino deflagra.

trov. %: Ag 39,50.

per $C_8H_6O_3NAg$ calc. : 39,66.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Marzo 1924.

GASTALDI C. — Azione del nitrossile sulle α-chetoaldeidi. - Preparazione di acidi α-chetoformidrossammici. (Nota IX).

Gli acidi α-chetoformidrossammici Alc(Ar).CO.CO.NH.OH oppure Alc(Ar).CO.C(OH)(=NOH), che io per il primo ho preparati (1), interessano principalmente per lo studio delle reazioni che si raggruppano sotto l'indicazione di « trasposizioni di Beckmann » e per lo studio sulla struttura dei perossidi delle gliossime perchè come ho già osservato (2), alcuni Autori, a torto o a ragione, ritengono che detti composti risultino nella scissione di alcuni perossidi delle gliossime.

Ebbi già occasione in Note precedenti di indicare i procedimenti seguiti per la preparazione di alcuni acidi α-chetoformidrossammici e derivati, proseguendo le mie ricerche ho potuto ora stabilire che detti acidi si possono benissimo preparare con la reazione di A. Angeli.

Molti anni or sono A. Angeli (3) ha scoperto una semplice ed elegante reazione delle aldeidi, la quale consiste nella trasformazione delle aldeidi negli acidi idrossammici corrispondenti; essa avviene per addizione del nitrossile (NOH) al gruppo aldeidico e quale reattivo che cede il nitrossile s'impiegano l'acido nitroidrossilamminico $H_2N_2O_3$, l'acido benzensolfoidrossammico $C_6H_5.SO_2.NH.OH$ ecc.

(1) Questa Gazzetta **53**, 638 (1923); **54**, 222 (1924). (2) Questa Gazzetta **54**, 585, 586 (1924). (3) Questa Gazzetta **33**, II, 239, 245 (1903); **34**. I, 50 (1904); **31**. II, 15 (1901); **31**, II, 84 (1901); **37**, II, 87 (1907).

Nel caso preso in esame e non ancora studiato dell'addizione del nitrossile alle α-chetoaldeidi la reazione si svolge normalmente e con buoni risultati. Ho provato il sale disodico dell'acido nitroidrossilamminico $Na_2N_2O_3$ e l'acido benzensolfoidrossammico $C_6H_5SO_2NH.OH$; delle α-chetoaldeidi, per ora, il fenilgliossal $C_6H_5.CO.CH(OH)_2$ e il p-tolilgliossal $CH_3.C_6H_4.CO.CH(OH)_2$. Dei due reattivi che cedono il nitrossile, l'acido benzensolfoidrossammico dà migliori risultati. Ho operato nelle seguenti condizioni :

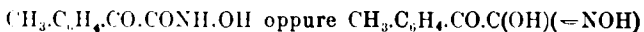
Acido benzoilformidrossammico.

In una soluzione ben raffreddata con ghiaccio di gr. 5 di fenilgliossal [1] e gr. 5,4 di acido benzensolfoidrossammico in 30 cc. di alcool metilico si lasciano gocciolare 14 cc. di idrossido di sodio al 20 per cento. Dopo circa un'ora si aggiungono 50 cc. di alcool assoluto e dopo 3-4 ore si raccoglie alla pompa il sale sodico dell'acido benzoilformidrossammico separatosi. Il prodotto è quasi puro. Rendimento gr. 2,5.

Dal sale sodico si ottiene poi l'acido benzoilformidrossammico il quale cristallizzato dal benzene fonde a 117° conforme alle mie indicazioni.

Le acque madri diluite con acqua, acidificate con ac. acetico diluito e trattate con acetato di rame forniscono una discreta quantità di sale di rame dell'acido benzoilformidrossammico, da questo si ottiene poi il rispettivo acido seguendo il procedimento descritto in una Nota precedente.

Acido p-metilbenzoilformidrossammico.

$$CH_3.C_6H_4.CO.CONH.OH \text{ oppure } CH_3.C_6H_4.CO.C(OH)(=NOH)$$

Si procede per la sua preparazione seguendo le indicazioni sopra riferite per l'acido benzoilformidrossammico. Da gr. 5 di p-tolilgliossal $CH_3.C_6H_4.CO.CH(OH)_2$ [2] e gr. 5,2 di acido benzensolfoidrossammico si ottengono gr. 2 di sale sodico dell'acido p-metilbenzoilformidrossam-

[1] L'ho preparato seguendo le indicazioni di *Peckmann* (Ber. **22**, 2557, 1889).
[2] Ber., **22**. 2560 (1889).

mico pressochè puro. Sciogliendo il sale sodico in poca acqua e acidificando con acido solforico diluito si separa l'acido p-metilbenzoilformidrossammico, il quale cristallizzato dal benzene si presenta in aghetti bianchissimi fusibili a 112° con decomposizione.

E' solubile a freddo nell'etere e nell'alcool, discretamente a freddo e molto a caldo nell'acqua, insolubile a freddo e discretamente a caldo nel benzene.

trov. %: N 8.
per $C_9H_9O_3N$ calc. : 7,82.

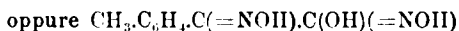
Le acque madri trattate con acetato di rame nelle condizioni già esposte per l'acido benzoilformidrossammico forniscono un'altra piccola quantità di sostanza.

Pur riservandomi di comunicare estesamente, in prossime Note, sul contegno degli acidi α chetoformidrossammici e loro derivati, fin d'ora posso asserire l'identità di comportamento dell'acido p-metilbenzoilformidrossammico con l'acido benzoilformidrossammico. I sali di sodio, di rame, ferro, calcio, bario, piombo, argento si formano nelle identiche condizioni e si differenziano solamente un po' nella nuance delle colarazioni. Come l'acido benzoilformidrossammico l'acido p-metilbenzoilformidrossammico dà facilmente per azione dell'idrossilammina la forma α-dell'ossima e con fenilidrazina il fenilidrazone.

Sale sodico $C_9H_8O_3NNa$. — Si separa in prismetti incolori trattando la soluzione alcoolica dell'acido con la quantità necessaria di etilato sodico. Riscaldato sopra lamina deflagra.

trov. %: Na 11,50.
per $C_9H_8O_3NNa$ calc. : 11,44.

Ossima dell'acido p-metilbenzoilformidrossammico (form. α).

$$CH_3.C_6H_4.C(=NOH).CO.NH.OH$$
$$\text{oppure } CH_3.C_6H_4.C(=NOH).C(OH)(=NOH)$$

Si ottiene con ottimo rendimento pura e cristallizzata trattando la soluzione acquosa dell'acido con la quantità necessaria di cloridrato di idrossilammina e acetato sodico.

Cristallizzata dall'acqua si presenta in aghetti leggermente rosei fusibili a 186° con decomposizione.

E' insolubile a freddo e pochissimo a caldo nell'etere e nel benzene, facilmente solubile anche a freddo nell'alcool, poco a freddo e discretamente a caldo nell'acqua.

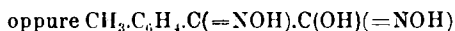
trov. %: N 14,12.

per $C_9H_{10}O_3N_2$ calc. : 14,43.

La soluzione acquosa dell'ossima trattata con cioruro ferrico si colora in rosso cupo, con acetato di nichel dà un precipitato giallastro solubile in acido acetico diluito, con acetato di rame dà un precipitato verde-oliva insolubile in acido acetico diluito. Riduce a caldo la soluzione ammoniacale di nitrato d'argento.

Ossima dell'acido p-metilbenzoilformidrossammico (form. β).

$$CH_3.C_6H_4.C(=NOH).CO.NH.OH$$

$$\text{oppure } CH_3.C_6H_4.C(=NOH).C(OH)(=NOH)$$

Si ottiene isomerizzando la forma α riscaldandola con acido acetico diluito in presenza di acetato di nichel. Il sale di nichel che si separa in parte cristalllzzato è di colore rosso-scuro; decomposto con acido solforico diluito fornisce l'ossima. Cristallizzata dall'acqua si presenta in prismetti incolori fusibili a 183° con decomposizione.

E' insolubile a freddo e pochissimo a caldo nell'etere e nel benzene, facilmente solubile anche a freddo nell'alcool, poco solubile a freddo e discretamente a caldo nell'acqua.

trov. %: N 14,22.

per $C_9H_{10}O_3N_2$ calc. : 14.43.

La soluzione acquosa dell'ossima tratta con cloruro ferrico si colora in rosso violaceo, con acetato di nichel dà un abbondante precipitato rosso-mattone che incupisce per riscaldamento, con acetato di rame un precipitato verde-oliva. Riduce a caldo la soluzione ammoniacale di nitrato d'argento.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Luglio 1924.

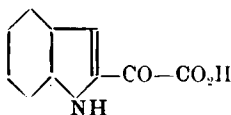
GIUA M. — Azione del cloruro di ossalile sopra alcune basi cicliche organiche.

L'azione del cloruro di ossalile sopra varie ammine e ammidi organiche alifatiche venne studiata in questi ultimi anni dai chimici olandesi J. Th. Bornwater [1], T. Folpmers [2] e Th. Figee [3]. H. Staudinger [4], facendo agire il cloruro di ossalile sopra la dimetilanilina, ottenne il cloruro dell'acido *p*-dimetilamminobenzoilformico.

In questa nota studio l'azione del cloruro di ossalile sopra il pirrolo, l'indolo e l'α-metilindolo. L'azione del cloruro di ossalile sugli alogenuri di magnesio-pirrile, e -indolile venne studiata recentemente da B. Oddo [5], il quale ottenne vari dichetoni delle basi accennate. Le presenti ricerche vertono invece sull'azione del cloruro di ossalile sulla soluzione in etere assoluto della base libera. Già in una nota precedente [6] accennavo alla facile reattività del cloruro di ossalile col pirrolo; riprendendo lo studio di questa reazione e modificando le condizioni dell'esperienza, ho osservato che la reazione del cloruro di ossalile col pirrolo, molto energica alla temperatura ordinaria, si può moderare col raffreddamento e mentre a caldo si forma in preponderanza un pigmento nerastro, simile al nero di pirrolo, descritto recentemente dal prof. Angeli, facendo reagire invece il cloruro di ossalile col pirrolo, dapprima ad una temperatura inferiore a 0°, indi lasciando a sè per qualche tempo la soluzione eterea, e infine riscaldando a b. m., si forma il cloruro dell'acido α-pirrolossalico, il quale in presenza dell'acqua si trasforma facilmente nell'acido libero.

Anche in questa reazione si forma il pigmento nerastro di cui è stato fatto cenno. Interessante si è mostrata la reazione del cloruro di ossalile coll'indolo; aggiungendo il cloruro di ossalile alla soluzione in etere assoluto dell'indolo si ottiene subito il cloruro dell'acido α-indolossalico. Il rendimento è quasi teorico; trattando questo cloruro con una soluzione diluita di alcali e acidificando si ottiene l'acido α-indolossalico libero:

—CO—CO_2H

NH

(1) Rec. trav. chim., **31**, 105 (1912); **32**, 334 (1913); **35**, 121 (1915). (2) Rec. trav. chim., **34**, 35 (1915). (3) Rec. trav. chim., **34**, 289 (1915). (4) Ber., **42**. 3485 (1909). (5) Questa Gazzetta, **41**, I, 218 (1911); **51**. 337 (1921). (6) Questa Gazzetta, **47**, I, 53 (1917).

Coll'α-metilindolo il cloruro di ossalile dà origine alla formazione del cloruro dell'acido α-metil-β-indolossalico, insieme ad una sostanza colorante rosso-fucsina.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione del cloruro di ossalile sul pirrolo

Grammi 6,37 di pirrolo, disciolti in 100 cc. di etere assoluto e raffreddato a -6^0, si trattano con gr. 12 di cloruro di ossalile, mantenendo la miscela sempre ad una temperatura inferiore a -6^0 per alcune ore; dopo si abbandona la miscela alla temperatura ordinaria, indi si riscalda debolmente a b. m. per due ore circa: si inizia una reazione piuttosto vivace, con abbondante sviluppo di acido cloridrico, mentre incomincia a separarsi una sostanza nerastra e il liquido si colora in azzurro scuro. Dopo 24 ore di riposo si filtra dalla sostanza nerastra separatasi e l'etere filtrato si distilla a moderato calore fino a secchezza. Il residuo bruno, trattato con acqua e seccato, si fa bollire con benzolo e per raffreddamento si ottiene da questo solvente una sostanza colorata in giallo verdastro, che fonde verso 80°. Il prodotto, dopo varie cristallizzazioni dal benzolo, si ottiene in begli aghetti colorati lievemente in giallo-verdastro; mantenuto in essiccatore per vari giorni il suo punto di fusione sale gradualmente fino a 111-112°.

trov. %: N 10,32.

per $C_6H_5O_3N$ calc. : 10,10.

Questo dato analitico e le proprietà del prodotto corrispondono perfettamente a quelle dell'acido α-pirrolossalico, ottenuto già da Ciamician e Silber (7). Infatti, la soluzione acquosa di questo corpo dà con cloruro ferrico una intensa colorazione rossa; riscaldato con acido cloridrico concentrato dà una colorazione rosso-carminio intensa. Esso forma pure un sale argentico, che cristallizzato dall'acqua ha dato all'analisi:

trov %: Ag 43,87.

per $C_6H_4O_3NAg$ calc. : 43,90.

La sostanza nerastra separatasi per prima dal liquido etereo è costituita da una massa amorfa, infusibile, che a temperatura elevata si

(7) Questa Gazzetta, 13. 457 (1883).

carbonizza senza fondere. Essa è solubile negli acidi minerali concentrati a caldo e parzialmente nelle soluzioni alcaline. Fu fatta digerire lungamente con etere e seccata sopra acido solforico fino a peso costante, fu indi sottoposta alla determinazione di azoto col metodo di Dumas:

trov. %: N 10,10; 10,15.

Dall'etere filtrato e dal benzolo impiegato per la purificazione dell'acido α-pirrolossalico si ottiene pure un pigmento, meno intensamente colorato in bruno, che a differenza del corpo precedente è insolubile sia negli acidi che nelle soluzioni alcaline. Dopo lunga estrazione con àlcool ed etere si presenta come una massa brunastra molto leggera, affatto infusibile. Una determinazione di azoto col metodo di Dumas ha dato i seguenti risultati: trov. %: N 13,71.

I due pigmenti mostrano dunque un contenuto diverso in azoto. Per la ragione esposta in una nota precedente ([8]) non ho studiato ulteriormente questi pigmenti e mi limito solo ad accennare alla loro formazione nella reazione tra il pirrolo e il cloruro di ossalile.

Azione del cloruro di ossalile sull'indolo.

Gr. 1 di indolo, disciolto in 25 cm^3 di etere assoluto si tratta con 1 cc. di cloruro di ossalile; l'aggiunta del cloruro acido provoca la separazione di una bella sostanza giallo dorata, che cristallizzata dal benzolo fonde a 138-139°. Pesa gr. 1,4.

trov. %: N 6,95.

per $C_{10}H_6O_2NCl$ calc. : 6,71.

Questa sostanza corrisponde al cloruro di un acido indolossalico e per le ragioni che ora si diranno al cloruro dell'acido α-indolossalico. Si scioglie facilmente nei solventi organici, tranne l'etere di petrolio. Risscaldato con acido cloridrico concentrato dà una bella colorazione rosso ciliegia. Trattando questo cloruro acido, sospeso nell'acqua, con una soluzione diluita di idrato di potassio e riscaldando leggermente esso passa in soluzione; da questo liquido alcalino, per aggiunta di acido cloridrico diluito, si separa una sostanza colorata in giallo dorato, che cristallizzata dal benzolo fonde a 224-225° con decomposizione.

trov. %: C 63,45; H 3,95; N 7,62.

per $C_{10}H_7O_3N$ calc. : 63,50; 3,70; 7,40.

([8]) Questa Gazzetta, **50**, I, 366 (1920).

La sostanza si scioglie facilmente in alcool, etere solforico, acetone alquanto in benzolo a caldo e pochissimo in etere di petrolio.

Riscaldata con acido cloridrico conc. dà la stessa colorazione del cloruro acido precedente. La soluzione alcoolica di questo acido dà col cloruro ferrico una intensa colorazione rossa.

Per stabilire la posizione della catena laterale cbetocarbonica gr. 0,25 di acido furono trattati a 200-205° con potassa fusa; dopo raffreddamento la massa, diluita con acqua, fu acidificata con acido cloridrico; in tal modo si separa una sostanza biancastra, che cristallizzata dall'acqua fonde a 201 202°, con decomposizione, come l'acido α-indolcarbonico.

Una miscela a parti uguali di questa sostanza con l'acido α indolossalico fonde a 175° con decomposizione.

Sale di argento dell'acido α indolossalico. — Si ottiene aggiungendo un eccesso di soluzione al 10 % di nitrato di argento ad una soluzione idroalcoolica dell'acido α-indolossalico. E' una polvere bianca che cristallizza dall'acqua.

trov. %: Ag 36,11.

per $C_{10}H_6O_3NAg$ calc. : 36,46.

Azione del cloruro di ossalile sull'α-metilindolo.

Gr. 4 di α metilindolo, disciolti in 50 cc. di etere assoluto, si trattano con cc. 3,5 di cloruro di ossalile; si manifesta subito una reazione vivace accompagnata da sviluppo di acido cloridrico mentre il liquido colorato intensamente in rosso bruno, si intorbida e abbandona una massa cristallina bruniccia, che filtrata rapidamente fuma all'aria. Questo prodotto, riscaldato con solventi neutri si resinifica facilmente, formando una massa colorata in rosso fucsina; bollito con gli alcooli metilico ed etilico dà gli eteri corrispondenti all'acido α metilindolossalico, ma non quantitativamente, perchè detti prodotti sono sempre accompagnati dalla sostanza colorante indicata.

Acido α-metil-β indolossalico. — Fu ottenuto trattando il prodotto precedente con soluzioni diluite di potassa caustica ed acidificando con acido cloridrico diluito. Si ottiene così una sostanza colorata in giallo rossastro, che fonde con decomposizione a 190°. Per i suoi caratteri corrisponde all'acido α-metil-β-indolossalico ottenuto per altra via da Angeli e Marchetti (²).

(²) Atti accad. Lincei, 16, II. 793 (1907).

Etere metilico dell'acido α-metil-β-indolossalico. — Fu ottenuto riscaldando il cloruro acido greggio con alcool metilico assoluto; versando in acqua il liquido alcoolico, colorato intensamente in rosso, si ottiene una polvere cristallina giallo-rossastra, che cristallizza dal benzolo in cubetti e fonde a 172-173° in un liquido rosso-bruno.

trov. %: N 6,72.

per $C_{12}H_{11}O_3N$ calc. : 6,45.

La sostanza si scioglie facilmente in alcool, etere, acetone, poco in benzolo e ligroina. Con acido cloridrico concentrato a caldo o con acido solforico diluito dà una bella colorazione rosso-fucsina.

Etere etilico dell'acido α metil-β indolossalico. — Fu ottenuto come l'etere metilico; cristallizzato dal benzolo fonde a 125-126° in un liquido rosso e per i suoi caratteri è simile al composto descritto da Angeli e Marchetti (loc. cit.) ed ottenuto condensando l'α metilindolo con ossalato etilico in presenza di sodio metallico.

Come si è detto in precedenza, il prodotto principale della reazione è sempre accompagnato da una sostanza colorante rosso fucsina. Questa è molto solubile nei solventi organici più comuni ed è insolubile in acqua. Fu purificata disciogliendola in alcool e dopo filtrazione precipitandola con acqua.

Dopo qualche tempo si separa una polvere rosso oscura, che fonde verso 120° e si decompone ad una temperatura di poco superiore. Si scioglie facilmente negli acidi concentrati e nelle soluzioni alcaline.

Su questa sostanza si è eseguita una determinazione di azoto col metodo di Dnmas:

trov. %: N 8,22.

Torino. — Laboratorio di Chimica Organica del R. Politecnico. Marzo 1924.

LEVI G. R. e QUILICO A. — Sulla non esistenza del sottossido di argento.

Si trovano descritti nella letteratura chimica numerosi sottossidi la cui esistenza è però spesso stata smentita, mettendo in dubbio il valore probativo delle relative esperienze. Tra queste sostanze una delle più discusse è il sottossido di argento Ag_4O, tanto più interessante dal lato della costituzione perchè in esso si dovrebbe ammettere l'ossigeno tetravalente o l'argento bivalente.

Uno di noi (Levi) ha iniziato una serie di ricerche per decidere la questione della esistenza di questi sottossidi mediante l'esame delle polveri cristalline col metodo di Debye e Scherrer-Hull. In questo primo lavoro riferiamo appunto sul preteso sottossido di argento.

Sono stati descritti numerosi metodi per ottenere una supposta sostanza della formula Ag_4O e si sono anche avuti parecchi lavori tendenti a smentire i risultati ottenuti a questo riguardo.

Così i risultati di Wöhler [1] sul sottossido ottenuto dal sottocitrato sono stati smentiti da Spencer B. Newbury [2], le ricerche di Pfordteu [3] da Friedheim [4], quelle di H. Rose [5] da Pillitz [6] e così via. Ma sarebbe lungo enumerare tutti i supposti metodi di preparazione del sottossido di argento nonchè le ricerche successive intese ad annullarne il valore. Per un dettagliato elenco a questo proposito rimandiamo ai principali trattati di chimica inorganica [7].

Dei varii metodi proposti per la preparazione di una sostanza della composizione Ag_4O due soli non hanno trovato smentita in studi ulteriori; essi sono quello di Gunz [8] che prepara il sottossido dal sottofluoruro e vapor d'acqua a 180° e quello di Glaser [9] di riduzione dell'ossido di argento precipitato, fra 38 e 48° in corrente di idrogeno. E' su questi due metodi e particolarmente sul secondo che ci siamo

[1] Ann. **30**, 1 (1839); **114**, 120 (1860). [2] Amer. Chem. Journ. **8**, 196 (1886). [3] Ber. **20**, 1458 (1887). [4] Ber. **20**, 2551 (1887). [5] Pogg. Ann. **101**, **214**, 321, 497 (1857). [6] Z. Anal. Chem. **21**, 27, 496 (1882). [7] Vedi particolarmente *Gmelin-Kraut*, Anorg. Chem. **5**. II, 38 (1911) dove i diversi metodi sono raggruppati in 9 tipi di preparazioni; *Abegg*, Anorg. Chem. **2**, I, 702 (1908) e *Mellor*, Inorg. a Theoret. Chem. **3**, 368 (1923). [8] Comp. Rend. **112**, 861. [9] Z. Anorg. Chem. **36**, 9 (1903).

fermati per esaminare la questione della eventuale esistenza di un sottossido di argento.

Una ripetizione del metodo di Glaser ci ha dato sperimentalmente risultati ponderali in perfetto accordo, con quelli dell'autore e perciò la sua conclusione circa l'esistenza di un sottossido Ag_4O poteva apparire legittima. Preparammo anzitutto l'ossido Ag_2O secondo le indicazioni di questo autore e lo seccammo a 95°, riducendolo poi a 38° per 22 ore in corrente di idrogeno e poi 2 ore a 48° sempre nelle stesse condizioni; si ricava così un prodotto con un tenore di ossigeno:

trov. %: 3,72.

per Ag_4O calc. 3,58.

Furono anche preparati prodotti di riduzione parziale facendo agire a 38° rispettivamente per mezza ora e per 2 ore l'idrogeno secco. L'azione di mezza ora non diede apprezzabile variazione di peso infatti si ebbero le seguenti percentuali di ossigeno:

% nell'Ag_2O primitivo 6,96 % nell'Ag_2O trattato 30′ con H_2: 7,05 % calc. per Ag_2O 6,90.

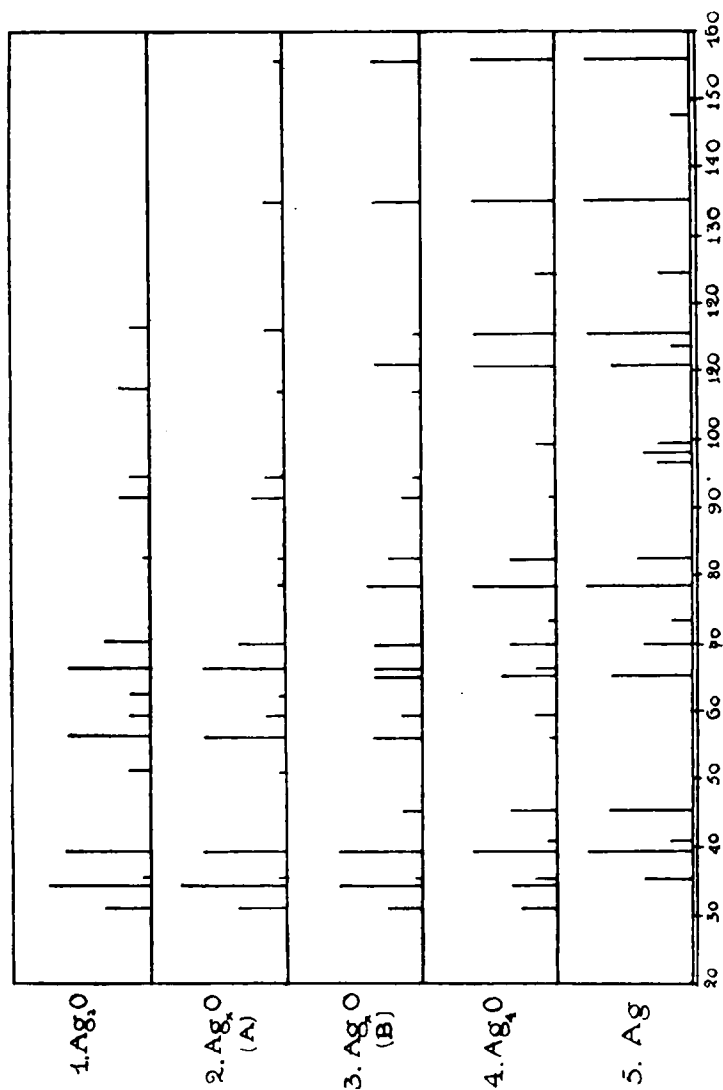
Prolungando l'azione dell'idrogeno 2 ore si ebbe 6,03 % in ossigeno e cioè un netto inizio di riduzione.

I tre prodotti di cui sopra si presentano come polveri fine di colore dal bruno al grigio ferro; essi vennero sottoposti all'esame coi raggi X usando il dispositivo sperimentale descritto in un precedente lavoro ([10]) ed i risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella.

([10]) Ann. di Chim. Appl. **14**, 265 (1924).

I	II		III		IV		V		VI	
N.	Ag_2O prec. Θ		Ag_xO A) Θ		Ag_xO B) Θ		Ag_4O Θ		Ag Θ	
1	31,2	m.	31,1	m.	31,1	m. d	31,2	m. d.	assente	
2	34,3	f. f.	34,2	f. f.	34,2	f.	34,4	m.	assente	
3	35,7	d. d.	35,5	d. d.	35,5	d. d.	35,6	d.	35,7	m.
4	39,7	f.	39.5	f.	39,5	f.	39,6	f.	39,5	f. f.
5	assente		assente		assente		41,0	d. d.	41,1	d.
6	assente		assente		45,4	d.	45,6	m.	45,5	f.
7	51,3	d.	51,0	d. d.	assente		assente		assente	
8	56,3	f.	56.0	f.	56.0	m.	56,1	m. d.	assente	
9	assente		assente		assente		assente		58.4	m. d.
10	59,5	d.	59.3	d.	59,3	d.	59,2	d.	assente	
11	62,8	d.	62,4	d. d.	assente		assente		assente	
12	assente		assente		65.0	m.	65.2	m. f.	65,2	f.
13	66.4	f.	66,2	f.	66,3	m.	66,2	d.	assente	
14	70,2	m.	69,8	m.	69,9	m.	69,8	m.	69,8	m.
15	assente		assente		assente		73,2	d. d.	73,2	d.
16	assente		78,1	d. d.	78,2	m. f.	78,4	f.	78,3	f. f.
17	82.6	d. d.	82.3	d. d.	82,4	m. d.	82,2	m.	82,4	m. f.
18	assente		assente		assente		assente		86,2	d. d.
19	91,4	m. d.	91,2	m. d.	91,3	d.	91,4	d. d.	assente	
20	94,4	d.	91,2	d.	94,2	d. d.	assente		assente	
21	assente		assente		assente		assente		96,2	m. d.
22	assente		assente		assente		assente		98.1	m.
23	assente		assente		assente		99,2(1)	d.	99.4	m. d.
21	107,1	m. d.	107.0	d.	107.0	d. d.	assente		assente	
25	assente		assente		110.8	m.	111,0	f.	111.0	f.
26	assente		assente		assente		assente		113,5	d.
27	116,5	d.	assente		assente		assente		assente	
28	assente		115.8(1)	d.	115,4	m.	115,5	f.	115,4	f. f.
29	assente		assente		assente		124,5	d.	124,5	m. d.
30	assente		134,7	d.	134.6	m.	135,0	f.	134,8	f. f.
31	assente		assente		assente		assente		147,5	d.
32	assente		155.6	d. d.	155,6	m.	156.0	f.	156,0	f. f.

(1) Molto sfumata verosimilmente somma con la precedente.

I valori degli angoli θ osservati si riferiscono alle radiazioni K α e K β del rame usato come anticatodo: l'esposizione fu eguale per tutti

i fotogrammi e cioè 18 miliampère-ora. I risultati sono messi di confronto con quelli dell'argento e dell'ossido Ag_2O. Nella prima colonna

è il numero d'ordine progressivo delle linee; nella II i valori osservati per Ag_2O; nella III quelli avuti dal preparato trattato mezza ora in corrente di idrogeno a 38° e contrassegnato con Ag_xO A); nella IV quelli del prodotto trattato nello stesso modo 2 ore e contrassegnato con Ag_xO B) e nella V quelli osservati nel prodotto avente la composizione centesimale Ag_4O. Nell'ultima colonna VI sono infine riportate le letture di un fotogramma di polvere di argento. Il diametro di tutti i preparati esposti fu di 1,5 mm. Accanto ai valori letti per i diversi angoli osservati sono riportate le rispettive intensità così abbreviate: f. f. = molto forte; f. = forte; m. f. = medio forte; m. = medio; m. d. = medio debole; d. = debole; d. d. debolissimo.

Anzichè riportare i rispettivi fotogrammi, che riuscirebbero in alcuni punti poco chiari alla stampa, dato che le righe in questione appaiono talvolta assai deboli, abbiamo raccolto in forma schematica nella tavola seguente le posizioni ed i valori approssimativi delle intensità osservate. Sulle ascisse sono riportati i valori degli angoli espressi in millimetri per grado da 20 a 160° e sulle ordinate sono tracciate le linee osservate in corrispondenza a questi angoli; l'altezza dell'ordinata è approssimativamente proporzionale alla intensità osservata. I cinque preparati si susseguono nello stesso ordine della precedente tabella.

Dall'esame della tabella e della figura schematica appare evidente come già nel preparato A) che pure non ha avuto apprezzabile diminuzione di peso per azione dell'idrogeno (e che anzi ha dato un valore 0,09 % superiore al prodotto primitivo) si possono osservare nettamente alcune delle linee più forti caratteristiche dell'argento metallico, linee che vanno successivamente accentuandosi nel preparato B). Nel prodotto di composizione centesimale Ag_4O le linee dell'argento prevalgono per la loro intensità su quelle dell'ossido Ag_2O.

In tutti i tre casi non compare nessuna linea diversa da quelle proprie ai reticoli cristallini dell' Ag_2O *e dell'* Ag mentre tale eventualità dovrebbe inevitabilmente verificarsi nel caso della formazione di una nuova sostanza della supposta formula Ag_4O.

I dati sopra riportati sono quelli sperimentalmente osservati e nessuna correzione è stata introdotta per lo scostamento dovuto al diametro del preparato, scostamento che è specialmente notevole per piccoli valori angolari. Tale correzione, del resto piuttosto empirica, appariva superflua trattandosi qui di un confronto di valori e non di misure assolute.

I reticoli dell'argento e dell'ossido Ag_2O sono infatti già noti e sono stati accuratamente misurati da parecchi autori; il reticolo dell'argento è stato studiato particolarmente da Vegard [11] che ha trovato

[11] Philos. Magazine 31, 86 (1916).

un reticolo cubico a facce centrate con un valore di $a = 4{,}06$ Å valore poi perfettamente confermato da altri autori.

Per l'ossido Ag_2O studiato da Niggli [12], Wickoff [13], Davey [14] sono stati trovati per a valori fra 4,69 e 4,77 Å ed una struttura cubica del tipo « cuprite ». Le nostre fotografie fatte sia sull'ossido precipitato che su quello ottenuto per ebollizione prolungata del cloruro d'argento con idrato potassico hanno dato uguali risultati e per a un valore di 4,71 Å in perfetto accordo col valore dato da Niggli (4,718). E' interessante rilevare che l'ossido d'argento ottenuto per precipitazione ha un aspetto assai diverso di quello avuto per ebollizione del cloruro; il primo infatti è color bruno cioccolatto, il secondo nero violaceo.

Fu pure studiato un campione di sottossido ottenuto col metodo di Gunz (ioc. cit.). Esso diede all'analisi 4,02 % di perdita e cioè un tenore in ossigeno superiore alla formula Ag_4O; in esso furono identificate le linee dell'argento ben forti e come molto deboli soltanto alcune dell'Ag_2O; in ogni caso non vi è dubbio che anche questo prodotto è una miscela di Ag e Ag_2O perchè nessuna nuova linea è apparsa nel fotogramma. Sarebbe stato interessante analizzare coi raggi X il sottofluoruro di Gunz di confronto con l'argento e col fluoruro AgF, ma a questo risultato non siamo ancora potuti pervenire per la forte deliquescenza del fluoruro di argento.

Per completare lo studio degli ossidi di argento con questo metodo abbiamo esaminato un perossido d'argento Ag_2O_2 ottenuto da nitrato d'argento e persolfato potassico; esso diede un tenore di ossigeno identico al calcolato:

trov. %: 12,92.
per Ag_2O_2 calc. : 12,92.

Il relativo fotogramma risultò piuttosto complesso essendosi fatte 26 letture di valori angolari di linee diverse. Tre di queste linee coincidono bensì con altrettante dell'argento ma tale coincidenza si deve ritenere assolutamente causale; infatti non furono riscontrate nel fotogramma in questione proprio le più forti e caratteristiche linee dell'argento. La natura piuttosto complessa del fotogramma fa presumere per Ag_2O_2 un grado di simmetria cristallina piuttosto basso; non avendo per ora potuto dedurlo riteniamo superfluo riferire i valori osservati.

Sono in corso prove analoghe per l'esame dei sottossidi di piombo e nichelio.

[12] Z. Krist. **57**, 253 (1922). [13] Amer. Jour. Science, **3**, 184 (1922) [14] Phys. Rev. **19**, 248 (1922).

Riassumendo dall'esame eseguito coi raggi X resta dimostrato:

a) che non esiste nessun sottossido di argento della supposta formula Ag_4O neanche in quei prodotti le cui preparazioni non avevano trovato smentita sinora coi mezzi chimici essendo essi costituiti da miscugli di Ag e di Ag_2O ;

b) che il composto Ag_2O_2 è invece individuo chimico ben definito e puro e che dalla complessità del suo fotogramma è da attribuirgli un basso grado di simmetria cristallina.

c) è infine particolarmente interessante dal punto di vista chimico il fatto che la presenza dell'argento in una miscela di questo e del suo ossido si possa rivelare sperimentalmente con maggiore sensibilità impiegando i raggi X anzichè coll'analisi chimica ponderale.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del Politecnico. Maggio 1924.

DIRETTORE: Prof. Domenico **Marotta**

Roma, 1924 - Tip. Editrice "Italia", - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo le abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero del volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897). Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume. Es.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo.

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov. %: C 71.42 H 4,77 N 20.00;
per $C_{25}H_{20}ON_6$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Analyst . . . . - The Analyst.
Ann. . . . . - Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim. . . . . - Annales de Chimie.
Ann. chim. anal. chim. appl. . . . - Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
Ann. chim. applicata . . . . . . - Annali di Chimica applicata.
Ann. fals. . . . . - Annales des falsifications.
Arch. farm. sper. . . . . - Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm. . . . . - Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei . . . . - Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci. . . . - Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
Ber. . . . . - Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges. . . . . - Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z. . . . . - Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim. . . . . - Bulletin de la Société chimique de France.
Bull. soc. chim. Belg. . . . . . - Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania . . . . . - Buletinul societàtei de chimie din Romania.
Chem. News . . . . - Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr. . . . . - Chemisches Zeutralblatt.
Chem. Ztg. . . . . - Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie . . . . . . - Chimie & Industrie.
Compt. rend. . . . . - Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
Elektrochem. Z. . . . . - Elektrochemische Zeitschrift.
Gazz. chim. ital. . . . . - Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata . . . . - Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta . . . . . . - Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. - Iron and Steel Institute, Carnegie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc. . . . . . . - Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc. . . . . - Journal of the Chemical Society. (London).
J. chim. phys. . . . . - Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg. . . . . - Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem. . . . . - Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind. . . . . . . - Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z. . . . . - Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh . . . . - Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient. . . . . - Moniteur scientifique.
Pharm. Post . . . . - Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg. . . . . - Pharmaceutische Zeitung.
Radium. . . . . - Radium.
Rec. trav. chim. . . . . - Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim. . . . . - Revue des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei . . . . . . - Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital. . . . . . - Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem. . . . . - Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem. . . . . - Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem. . . . . . - Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem . . . . - Zeitschrift für physiologischenchemie.

ANNO LIV. SETTEMBRE 1924 Fasc. IX.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Beretta A. — Sintesi dell'acido 2-N-p-solfofenil 1-2-3-triazol 4-5-dicarbonico. (5-VIII-924).

Bigiavi D. e **Kindt G.** — Ossidazione del benzolazofenolo. (10-VIII-924).

Canneri G. — Carbonati doppi di guanidina coi metalli delle terre rare. (9-VIII-924).

Canneri G. — Acetati delle terre con basi organiche. (9-VIII-924).

Cecchetti B. — Alcuni xantogenati. (13-VIII-924).

Charrier G. e **Gallotti M.** — Demolizione del nucleo α-β-nafto-1-2-3-triazolico (21-VIII-924).

Charrier G. e **Crippa G. B.** — Ossidazione delle arilazo-β-naftilammine in soluzione acetica col perossido di idrogeno. (21-VII-924).

Cusmano G. e **Massa G.** — Relazioni fra il dichetocineolo e la buccocanfora. (VI. Nel gruppo del cineolo). (26-VIII-924).

Finzi C. Alchilazioni con gli eteri dell'acido p-toluolsolfonico. (20-VIII-924).

Levi G. R. e **Tacchini G.** — Sulla non esistenza del sottossido di nichel. (23-VII-924).

Oddo G. — Sulla nuova classificazione periodica degli elementi. (II). (17-VIII-924).

Oddo G. — Nitrazione e costituzione della naftalina. (17-VIII-924).

Oddo G. — Una modificazione utile al tubo di Geissler. (17-VIII-924).

Padoa M. — Variazione dei coefficienti di temperatura delle reazioni fotochimiche con la frequenza. (11-VIII-924).

Plancher G. e **Rossi G.** — Sui composti mercurici organici dell' n-fenilpirrolo (3-VIII-924).

Plancher G. e Ghigi E. — Alcuni fenilazofenilpirroli. (3-VIII-924).

Plancher G., Colacicchi U. e **Barbieri G** — Sulla P-R-α-ββ-trimetil-β-naftindolenina e sulla formula delle indolenine. (3-VIII-924).

Ponzio G. e **Bernardi V.** — Ricerche sulle diossime. (XXII). (30-VIII-924).

Rossi G. e **Andreanelli M.** — Conducibilità elettrica e potere coagulante degli acidi e delle basi. (13-VIII-924).

Rossi G. e **Bocchi C.** — Composti organo-mercurici colloidali. (13-VIII-924).

Rossi G. e **Cecchetti B.** — Azione del solfuro di carbouio sulla benzidina. (13-VIII-924).

Ruggeri G. — Ricerche sulle diossime. (XXIII). (30-VIII-924).

Scagliarini G. e **Airoldi A.** — Del vanadio trivalente. (22-VII-924).

Semeria G. B. — Configurazione dell'acido 2-3-oleico. (30-VIII-924).

Ungarelli A. — Un nitroprussiato del ferro bivalente. (25-VIII-924).

Vanzetti B. L. — Sull'esistenza degli o-arseniti alcalini. (16-VIII-924).

Vanzetti B. L. — La reazione dell'anidride arseniosa sui carbonati alcalini. (16-VIII-924).

Viterbi P. — Ricerche quantitative sull'assorbimento ultravioletto delle soluzioni di $KMnO_4$. (25-VII-924).

PIUTTI Arnaldo e MIGLIACCI Duilio. — Sul peso di combinazione del piombo di una cotunnite vesuviana.

I minerali di piombo, sino ad oggi accertati nel Vesuvio, cioè la psendocotunnite, l'anglesite, la linarite, la galena, possono considerarsi come provenienti dalla cotunnite ($PbCl_2$), osservata in tutte le eruzioni del secolo scorso, al principio del quale (1825) venne scoperta da Monticelli e Covelli ([1]) che le dettero il nome di cotunnite, in onore del « Nestore dei medici napoletani » Domenico Cotugno.

Si deve a F. Zambonini ([2]) il riconoscimento della sua forte radioattività, circa la metà dell'ossido di uranio (UO_2) ed a P. Rossi ([3]) l'accertamento che è dovuta al radio D, E ed F. Posteriormente, in relazione con queste trasformazioni, uno di noi ha ricercato con esito negativo l'elio, tanto nella cotunnite quanto nella galena ([4]). E poichè in tale occasione il prof. C. Chistoni fornì cortesemente una notevole quantità di cotunnite, dell'eruzione 1906, con questa abbiamo potuto determinare il peso di combinazione del piombo in essa contenuto.

PREPARAZIONE DEL CLORURO DI PIOMBO RADIOATTIVO.

Gr. 300 di cotunnite grezza, d[illegible]ata meccanicamente dai blocchi di lava su cui era deposta, venn[illegible]mente polverata in mortaio di agata, poi trattata con acqua boll[illegible] la soluzione filtrata a caldo su filtro a pieghe. Il cloruro di piomb[illegible]adioattivo, depostosi per raffreddamento della soluzione, venne rip[illegible]nente cristallizzato dall'acqua bidistillata e la sua radioattività d[illegible]inata con un elettroscopio Wilson, prendendo come materiale di confronto una mescolanza di ossido nero di uranio (UO_2) e di biossido di manganese.

Tanto il cloruro quanto il campione di ossido di uranio furono adoperati in polvere finissima, ben secca e distesa su dischi della stessa superficie in sottilissimo strato, impiegando come liquido di deposizione

([1]) *T. Monticelli* e *N. Covelli*, Prodromo della mineral. Vesuviana, 17. ([2]) [illegible] *Zambonini*, Rend. Accad. Lincei, [5], **16**, I° Sem. 975. ([3]) *P.* [illegible] Rend. Accad. Lincei, [5], **16**, II° Sem. 630. ([4]) *A. Piutti*, Rend. Accad. Sc. F[illegible] e Nat. di Napoli [3] **16**, 30.

il tetracloruro di carbonio. Ponendo eguale ad uno la radioattività dell'ossido di uranio, quella della cotunnite da noi esaminata risultò essere circa la decima parte.

E' noto che il peso di combinazione del piombo di origine radioattiva è stato trovato diverso ([5]) da quello del piombo ordinario. Ed è stato dimostrato che mentre il piombo, proveniente da minerali di uranio, privi di torio, ha un peso di combinazione più basso di quello del piombo comune, quello dei minerali di torio, (contenenti sempre però un po' di uranio) ([6]) presenta un peso di combinazione più alto.

Poichè la cotunnite deve la sua radioattività al radiopiombo (RaD) ed ai suoi prodotti di trasformazione (RaE e RaF), il prodotto finale di disintegrazione, cioè l'uranio piombo (RaG) col peso atomico calcolato 205,94 doveva far si che il peso di combinazione del piombo ricavato dalla cotunnite, risultasse inferiore a quello del piombo comune ([7])

Purificazione del cloruro di piombo della cotunnite e sua fenilazione.

La purificazione ([8]) del cloruro di piombo radioattivo, ottenuto dalla cotunnite grezza, venne effettuata nel seguente modo. Il cloruro di piombo fu precipitato con idrogeno solforato ; il solfuro di piombo ottenuto, dopo abbondante lavaggio con acqua e trattamento con solfuro ammonico, fu disciolto in acido nitrico ed il nitrato di piombo venne a sua volta trasformato in solfato.

Questo, dopo trattamento con acetato ammonico, fu sottoposto all'azione dell'idrogeno solforato ed il solfuro venne nuovamente disciolto in acido nitrico ed il nitrato di piombo per trattamento con acido clo-

([5]) Cfr. Trans. Chem. Soc. **105**, 1042, (1904) ; Journ. Amer. **38**, 2613 e **42**, 928; Zeitschr. f. Elektrochem., **24**, 163 ; Ber. **56**, 1937. ([6]) Mentre è stato possibile trovare minerali di uranio privi di torio, non si conoscono fin ora minerali di torio privi di uranio. ([7]) Trascurando l'eventuale presenza dell'attiniopiombo (AcD). Però il suo peso atomico, non ancora determinato direttamente, sia che in cifra tonda ammonti a 206 ovvero a 207, potrà influenzare molto poco il peso atomico, dell'uranio-piombo, essendo la serie dell'attinio una diramazione della serie principale dello uranio nel rapporto 3 : 97. Cfr. K. Fajans, Radioaktivität, IV Auflage, 50 e segg. ([8]) I reattivi furono sempre controllati. I solventi erano distillati al momento dell'uso: l'acqua era distillata tre volte : per evaporazione sopra vetri di orologio ben tersi. Essi non lasciavano residuo.

ridrico, ridette il cloruro di piombo radioattivo puro. Questo cloruro, a porzioni di gr. 12 per volta, venne sottoposto alla fenilazione col metodo di P. Pfeifer e P. Truskier, modificato da K. A. Hoffmann e V. Wölf (9); così fu trasformato in piombotetrafenile, $Pb(C_6H_5)_4$. Il prodotto finale della reazione di Grignard fu trattato con vapor d'acqua, per allontanare il bromobenzolo in eccesso, i fenoli formatisi e parte del difenile (10); poi fu cristallizzato alternativamente e più volte dal benzolo e dal cloroformio, trattato a caldo con alcool assoluto in un Soxblet; infine cristallizzato dal benzolo. Nelle due ultime cristallizzazioni successive dal benzolo avemmo per punto di fusione il valore 223°,6 (11).

Le determinazioni di C e di H del piombotetrafenile hanno dato i seguenti risultati, impiegando nel calcolo 207,20 come valore del peso atomico del piombo.

trov. %: C 55,67 55,83; H 3,39 4,13.

per $C_{24}H_{20}Pb$ calc. : 55,88 3,91.

L'esame della radioattività del piombotetrafenile e del piombo che non era passato in combinazione col fenile, confermò le conclusioni di Hoffmann e Wölf (12); cioè che il piombotetrafenile era quasi inattivo, mentre i residui della fenilazione erano molto più radioattivi (circa il doppio dopo un mese) del materiale impiegato nella fenilazione, a causa dell'accumulamento in essi del RaD.

Egualmente fu preparato piombotetrafenile dal piombo comune seguendo lo stesso metodo; ed anche per esso, dopo ripetute cristallizzazioni, fu trovato il punto di fusione 223°,6.

Determinazione del peso di combinazione del piombo della cotunnite.

In un primo tempo pensammo di determinare il peso di combinazione del piombo, trasformando il composto organometallico in cloruro di piombo e poi servendosi del rapporto $PbCl_2 : 2Ag$.

Però, avendo potuto in precedenti ricerche riconoscere che il piombotetrafenile non dà direttamente col bromo derivati bromurati, ma si decompone quantitativamente in $PbBr_2$ e C_6H_5Br, pensammo di

(9) Cfr. Ber. **37**, I, 1125 (1904); **40**. 2, 2435 (1907). (10) Il rimanente difenile venne allontanato per trattamento con ligroina. (11) Cfr. Ber. **37**, I, 1126, (1904); **40**, 2, 2435 (1907); Bull 11, 321 (1912). (12) Vedi sopra alla nota 8.

utilizzare questa reazione per determinare il peso di combinazione del piombo vesuviano; tanto più che essa non richiedeva alcuna speciale manipolazione, ma soltanto richiedeva di determinare differenze di pesi adoperando sempre lo stesso recipiente.

Per controllare il metodo venne prima eseguita la determinazione del peso di combinazione del piombo comune, poi nello stesso modo quella dei piombo radioattivo. A tale scopo fu usato sempre piombo tetrafenile recentemente cristallizzato e seccato per più ore nel vuoto su anidride fosforica.

Il piombotetrafenile pesato in un crogiuolo di porcellana che era stato sottoposto antecedentemente all'azione del bromo per qualche giorno, venne messo nel fondo di una campana di vetro e al di sopra sostenuto da un triangolo di vetro, venne collocata una capsulina contenente un eccesso di bromo ([13]).

Dopo due o tre giorni il crogiuolo contenente bromuro di piombo, bromobenzolo e parte del bromo in eccesso, fu trasportato in un essicatore in presenza di idrato potassico in pezzi di paraffina e di acido solforico con centrato; da prima senza effettuare il vuoto, poi praticando il vuoto man mano più spinto. Dopo circa una settimana il bromuro di piombo era divenuto quasi completamente secco. Allora il crogiuolo venne posto in una stufa e scaldato lentamente fino a 100° nell'intervallo di due o tre ore, poi la temperatura venne lentamente innalzata e mantenuta a circa 260° per la durata di parecchie ore. Rimesso nel vuoto su anidride fosforica, il bromuro di piombo fu pesato a peso costante.

In tutte queste operazioni si cercò d'impedire qualsiasi azione della luce sul bromuro di piombo, operando sempre al buio o alla luce rossa.

Le pesate furono tutte riferite al vuoto ed i loro valori vennero calcolati secondo il rapporto $Pb(C_6H_5)_4 : PbBr_2$, prendendo per pesi atomici del carbonio, dell'idrogeno e del bromo quelli adottati dalla Convenzione internazionale e cioè:

$$C = 12,00 ; \quad H = 1,008 ; \quad Br = 79,92.$$

Nei due seguenti specchietti riportiamo i risultati di quattro analisi del piombo comune e di cinque analisi del piombo ricavato dalla cotunnite:

([13]) Il bromo fu preparato scomponendo col met. ST. Stempwsky. (**A. 192**, 240) bromoetilene purissimo e distillato al momento dell'uso: il **bromuro alcalino** ottenuto venne ripetutamente cristallizzato, poi scomposto, **purificato e disidradato** secondo Vanino (Handb. d. Präpar. chem., I, 19).

I. Peso di combinazione del piombo comune		
$Pb(C_6H_5)^4$	$PbBr_2$	Peso di combinazione
gr. 1,79883	gr. 1,28109	207,170
» 2,20069	» 1,56732	207,188
» 2,75962	» 1,96543	207,216
» 1,77401	» 1,26345	207,197
		Media 207,192

II. Peso di combinazione del piombo ricavato dalla cotunnite		
$Pb(C_6H_5)_4$	$PbBr_2$	Peso di combinazione
gr. 1,73653	gr. 1.23659	207,025
» 1,46902	» 1,04612	207,052
» 1,6,2358	» 1,15621	207,079
» 1,33592	» 0,95132	207,034
» 1,43971	» 1,02531	207,061
		Media 207,050

CONCLUSIONE.

Dai risultati ottenuti ci sembra di poter asserire che il piombotetrafenile può essere perfettamente purificato con cristallizzazioni alternativamente dal benzolo e dal cloroformio e con trattamento con alcool assoluto, partendo da un cloruro di piombo sufficientemente puro.

Senza aggiunte dirette di reagenti esso può trasformarsi quantitativamente in bromuro di piombo, bastando a tale scopo i vapori di bromo.

Il bromuro di piombo ottenuto, dopo essicamento in presenza di idrato potassico ed acido solforico conc. nel vuoto e riscaldamento fino a 260°, sembra corrispondere perfettamente alla formula $PbBr_2$.

Seguendo questo metodo è stato trovato che il peso di combinazione del piombo comune è 207,192 e quello del piombo della cotunnite vesuviana esaminata è 207,050. Invece, secondo determinazioni recentissime [14], il peso di combinazione del piombo comune, di origine geografica e mineralogica diversa, è stato fissato a 207,20 [15]. Ad ogni modo crediamo che, senza ricorrere a metodi lunghissimi, laboriosis-

[14] Cfr. Journ. Am. chem. soc. 37, 1020 (1915). [15] Non sappiamo a quale causa attribuite lo scarto, relativamente piccolo, che presenta la media delle nostre determinazioni del peso di combinazione del piombo comune.

simi e che richiedono apparecchi speciali, possono essere impiegati metodi di determinazione simili a quello da noi adoperato [16]. E cioè: purificazione del metallo attraverso un composto organico perfettamente purificabile, scomposizione di esso in altro composto ben definito, senza manipolazioni complicate, senza aggiunte di reagenti ed impiegando sempre lo stesso recipiente per le pesate della sostanza di partenza e di arrivo.

Dal fatto che il peso di combinazione del piombo della cotunnite vesuviana è 207,050 e che il Rossi (loc. cit.) ha dimostrato la presenza dei metaboli del Radio, si deduce che esso è un miscuglio di piombo comune e di uraniopiombo, il quale dovrebbe essere presente nella proporzione del 12 % circa.

Napoli. — Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università. Marzo 1924.

CHARRIER G. — Ortochinoni derivanti dai 2-N-aril-α,β-naftotriazoli.

L'analogo dell'α,β-nafto-1,2,3-triazolo nella serie dei composti ciclici ad anello formato esclusivamente da atomi di carbonio sarebbe l'ipotetico pentantrene (α,β-naftindene) di cui sono noti alcuni derivati [1], come al β,β-nafto-1,2,3-triazolo corrisponderebbe il naftindene [2].

Ma d'altra parte si sa da lungo tempo che il pentagono triazolico equivale nella formazione di sistemi biciclici ortocondensati all'esagono benzenico. Così i derivati benzotriazolici presentano la più grande analogia coi derivati naftalinici, e d'altronde composti biciclici ortocondensati, contenenti un ciclo benzenico e uno eterociclico sono stati frequentemente confrontati coi corrispondenti derivati della naftalina, a cominciare dalla chinolina che presenta maggior analogia nelle reazioni colla naftalina che col benzolo. Paragonando tra loro derivati benzotriazolici (aziminobenzoli e pseudaziminobenzoli), benzimidazoli e indazoli e i

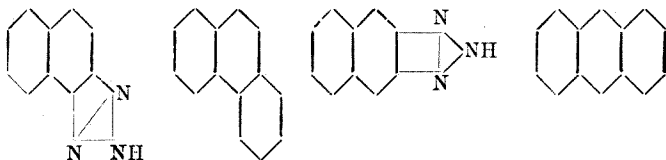
[16] Seguendo le idee analoghe anche *Classen* e *Ney* [Ber. **53**, 2, 2267 (1920)] hanno determinato il peso atomico del bismuto, servendosi del rapporto $2Bi(C_6H_5)_3 : Bi_2O_3$, con risultato concordante a quello di *Hönigschmid* e *Birchenbach*, che hanno usato i rapporti $BiCl_3 : 3AgCl$ e $BiCl_3 : 3Ag$ [Sitzung ber. Bayer Akad. d. Wiss. 86,6-3 (1920)].

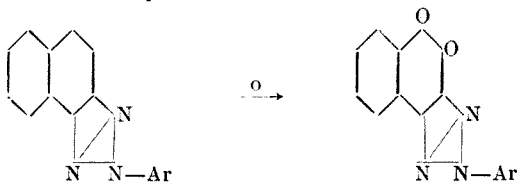
[1] *Liebermann*, Ber., **33**. 573 (1900); *Michel*, Ber., **33**, 2108 (1900); *Liebermann* e *Lauser*, Ber., **34**, 1543 (1901); *Bertheim*, Ber., **34**, 1554 (1901). [2] *Liebermann*, Ber., **33**. 577 (1900).

corrispondenti derivati naftalinici risultò confermato dal grande numero di analogie trovate tra questi corpi il principio dell'equivalenza dell'anello eterociclico pentagonale azotato all'esagono benzenico nei sistemi biciclici ortocondensati ([3]).

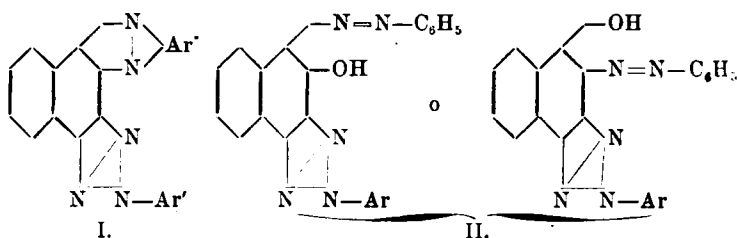
Non mi è noto che finora alcun confronto sia stato tentato tra i triazoli polinucleari e i corrispondenti sistemi policiclici formati da soli atomi di carbonio, e ho perciò cercato di estendere ai sistemi triciclici il principio dell'equivalenza dell'anello pentagonale triazolico all'esagono benzenico. In tal caso gli α,β-naftotriazoli sarebbero da paragonarsi ai derivati fenantrenici e i β,β-naftotriazoli ai derivati antracenici:

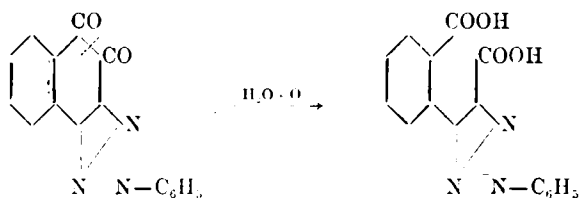
N NH

N NH N

Infatti ho trovato che per azione della miscela cromica bollente nelle stesse condizioni nelle quali dal fenantrene si passa al fenantrenchinone, si ottengono con rendimento quantitativo da alcuni 2-N-aril-α-β-naftotriazoli i chinoni corrispondenti:

N N—Ar $\xrightarrow{O}$ O O N N N—Ar

La formazione di questi corpi, la cui costituzione di ortochinoni del tipo fenantrenico sembra chiarita ([4]) oltrechè dalla più grande somiglianza fisica e chimica che presentano col fenantrenchinone, dalle reazioni analoghe che dànno colle o-diamine con formazione delle azine corrispondenti (I) e col cloridrato di fenilidrazina formando istantaneamente l'ossiazoderivato (II):

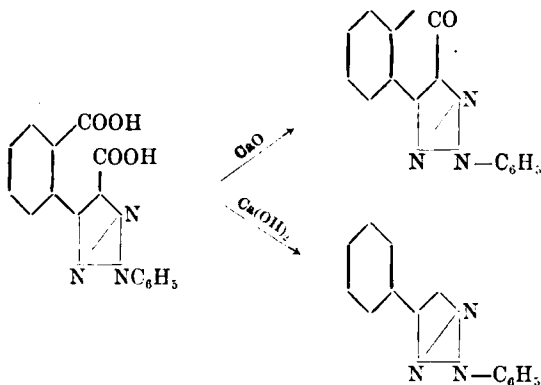
([3]) *Zincke*, Ann., **311**, 277 (1900); **313**, 251 (1900); **370**, 297 (1909); *Fries*, Ann., **389**, 305 (1912); *Dieckmann*, Diss. Marburg, (1898); *Weldert*, Diss. Marburg, (1901). ([4]) Le altre formole di ortochinoni, prevedibili teoricamente, sarebbero di veri o-chinoni naftalinici, i quali com'è noto non possono venir ottenuti direttamente per ossidazione della naftalina con miscela cromica. L'azione del cloridrato di fenilidrazina, analogamente a quanto avviene col β-naftochinone, trasformerebbe questi chinoni in ossiazoderivati intensamente colorati del tipo del 2-fenilazo-1-naftolo.

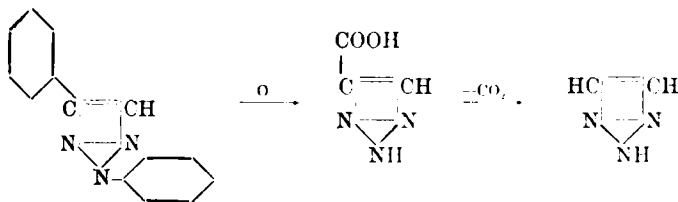
I. II.

dimostra la stretta analogia che passa fra il fenantrene e gli α,β-naftotriazoli e ci fa prevedere pure lo stesso rapporto tra l'antracene e i β,β-naftotriazoli. E' facile prevedere come coi due analoghi derivati triazolici del fenantrenchinone e dell'antrachinone saranno attuabili la maggior parte delle reazioni caratteristiche di questi corpi, data la nota grande stabilità, dimostrata anche in questa reazione, del nucleo triazolico. Interessante specialmente per la costituzione degli acidi derivanti dall'ossidazione degli α,β-naftotriazoli, del cui studio mi occupo da un po' di tempo ([5]), sarà l'ossidazione del 2 N-fenil α,β naftotriazolcbinone, che è prevedibile decorrerà analogamente a quella che ci permette di passare dal fenantrenchinone all'acido difenico (o-carbossilfenilbenzoico) secondo lo schema seguente:

$H_2O + O \rightarrow$

con formazione dell'acido o-carbossil-2-N-feniltriazolilbenzoico analogo dell'acido difenico ([6]).

([5]) Questa Gazz., **53**, 829 (1923). ([6]) Da ricerche preliminari mi risulta che l'ossidazione del 2-N-fenil-(α,β)-nafto-triazolchinone avviene con grande facilità con soluzione alcalina di permanganato potassico e l'acido dicarbossilico, che si ottiene, mi pare tanto simile per le proprietà fisiche e per alcune reazioni all'acido descritto come acido 2-N-feniltriazolftalonico vicinale nella Nota « Acidi 2-N-ariltriazolftalonici vicinali » di questa Gazz., **53**, 833 (1923), che mi viene il dubbio che si tratti della stessa sostanza. Comunicherò i risultati delle ricerche che conduco in proposito in una prossima nota.

Da esso, analogamente a quanto si verifica per l'acido difenico colla distillazione secca sull'ossido o sull'idrato di calcio che porta al difenilenchetone o al difenile, si dovranno ottenere il chetone triazolico ciclico e il2-N-feniltriazolilfenile corrispondenti:

COOH COOH N N NC_6H_5 — CaO → CO N N N—C_6H_5 ; — $Ca(OH)_2$ → N N N—C_6H_5

Ma il 2-N-feniltriazolilfenile non è altro che il 2,4-difeniltriazolo: e rappresenta un comodo termine intermedio pel passaggio dalla serie dei naftotriazoli al triazolo fondamentale, che si può prevedere facilmente ottenibile da esso per nitrazione, riduzione in aminoderivato e successiva ossidazione con permanganato potassico seguita da decomposizione pirogenica dell'acido monocarbossilico risultante:

C=CH N N N— —O→ COOH C=CH N N NH —CO_2→ HC=CH N N NH

La demolizione graduale della molecola del 2-N-fenilnaftotriazolo sino a giungere allo scheletro fondamentale triazolico in essa contenuto, risulterebbe così notevolmente semplificata.

Finora non sono noti o-chinoni naftotriazolici ed è stato soltanto descritto un α-naftochinone N-feniltriazolico (fenilazimidonaftochinone) ottenuto da C. Wolff [7] per azione della diazobenzolimide sull'α-naftochinone.

[7] Ann.. 399, 274 (1913).

PARTE SPERIMENTALE.

2-N-fenil (α,β) naftotriazolchinone $C_{10}H_4O_2 = N_3 - C_6H_5$

Ad una soluzione di gr. 75 di bicromato potassico in gr. 230 di acido solforico conc. (D = 1,84) e 375 cc. di acqua, posta in una capsula di porcellana della capacità di circa due litri e riscaldata verso 100°, si aggiungono rapidamente in piccole porzioni gr. 34,5 di 2-N-fenilnaftotriazolo $C_{10}H_6$:N_3.C_6H_5 finamente polverizzato, agitando accuratamente. Il miscuglio della reazione quindi si addiziona a poco a poco ancora di gr. 75 di bicromato potassico sempre agitando con cura e continuando a riscaldare a fuoco diretto, e infine lo si porta e lo si mantiene per alcuni minuti ad una tranquilla ebollizione. Dopo completo raffreddamento si tratta il miscuglio della reazione con circa mezzo litro d'acqua, e si filtra la massa di color giallo-arancio insolubile, che si lava con acqua sino a completa eliminazione del solfato di cromo. La reazione è pressochè quantitativa; il prodotto greggio seccato pesa gr. 36 (teorico gr. 38,7) e cristallizzato dall'acido acetico glaciale, dove è molto solubile alla ebollizione, pochissimo a freddo, è subito puro. Non occorre fare il trattamento con bisolfito come col fenantrenchinone greggio, benchè questo chinone dia esso pure un composto bisolfitico cristallizzato, pochissimo solubile in acqua, che per ora non ho ulteriormente studiato.

Ricristallizzato dall'acido acetico il 2-N-fenil (α,β) naftotriazolchinone forma finissimi aghi di color giallo ranciato, fusibili a 207°.

trov. %: C 69,68 ; H 3,41 ; N 15,40.

per $C_{16}H_9N_3O_2$ calc. : 69,81 ; 3,27 ; 15,27.

E' solubile nella maggior parte dei solventi organici e lo si può agevolmente cristallizzare da essi: dall'alcool si separa in finissimi aghi giallo ranciati, fusibili a 207°. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla. Si può sublimare senza che si alteri per nulla: nel sublimatore di Brühl fornisce una polvere microcristallina gialla, che al microscopio risulta costituita da finissimi aghi gialli trasparenti, che si fondono a 207°. In soluzione acetica all'ebollizione reagisce istantaneamente colla 1,2-naftilendiamina e col cloridrato di fenilidrazina formando i corrispondenti derivati analoghi a quelli che il fenantrenchinone forma con questi corpi nelle stesse condizioni.

Ridotto in soluzione alcoolica con idrosolfito sodico (B. A. S. F.) si decolora prontamente trasformandosi in idrochinone, che cristallizzato

dall'alcool si fonde verso 78 80°: questo derivato è pochissimo stabile e si trasforma rapidamente all'aria nel chinone corrispondente, colorandosi in rosso ranciato.

Il 2-N-fenil (α,β) naftotriazolchinone, come il suo p-cloroderivato, dà la reazione di Bamberger (Ber., 18, 875, 1932 Anm. [1885]), caratteristica degli o-chinoni colla potassa alcoolica colorandosi a caldo in verde bruno, scomparendo a freddo la colorazione per ricomparire col riscaldamento.

Fenilossiazoderivato $C_8H_4:(N_3C_6H_5).C(OH).C(N{=}NC_6H_5)$. -- Sciogliendo a caldo in 100 cc. di acido acetico glaciale gr. 2,75 di 2-N fenil α,β-naftotriazolchinone e aggiungendo alla soluzione bollente gr. 1,5 di cloridrato di fenilidrazina sciolto in poco alcool, il colore della soluzione passa al rosso vinoso intenso e tosto cristallizza l'ossiazoderivato di color rosso ranciato carico. Ricristallizzato dall'acido acetico glaciale forma finissimi aghi di color rosso vivo, fusibili a 232°.

trov. %: N 19,08.

per $C_{22}H_{15}N_5O$ calc. : 19,17.

E' pochissimo solubile a freddo nei comuni solventi organici, pressochè insolubile anche a caldo nell'alcool, si scioglie un po' di più e cristallizza bene dall'acido acetico glaciale e dal toluene bollenti. L'acido solforico conc. lo scioglie con bellissima colorazione rosso sangue. È insolubile nell'ammoniaca e nelle soluzioni acquose anche concentrate degli idrati alcalini.

Naftazina $C_8H_4:(N_3C_6H_5)\langle\begin{matrix} C-N \\ \Vert \quad \vert \\ C-N \end{matrix}\rangle C_{10}H_6$. — Si ottiene trattando la soluzione acetica bollente del chinone colla quantità equimolecolare di 1,2-naftilendiamina sciolta in alcool sotto forma di un precipitato di color giallo chiaro, che si separa istantaneamente.

Raccolto dopo raffreddamento, ben lavato prima con ac. acetico e poi con alcool e seccato, si cristallizza dallo xilolo, dal qual solvente si separa in forma di una massa dall'apparenza gelatinosa, che raccolta lavata con alcool e seccata forma una polvere microcristallina gialla, fusibile a 262°.

trov. %: N 17,41.

per $C_{26}H_{15}N_5$ calc. : 17,63.

I sali, come quelli del p-cloroderivato, sono colorati in rosso intenso. E' pochissimo solubile nei comuni solventi organici, anche nell'acido acetico glaciale. Si scioglie un po' di più nello xilolo bollente, da cui cristallizza per raffreddamento. Si scioglie nell'acido solforico conc. colorandolo in violetto.

2-N-p clorfenil (α,β) naftotriazolchinone $C_{16}H_8O_2 = N_3(1)C_6H_4(4)Cl$.

Ossidando con bicromato potassico in soluzione solforica, nelle stesse condizioni prima minutamente descritte a proposito della preparazione del 2-N-fenil (α,β) naftotriazolchinone, il 2-N-p-clorfenilnaftotriazolo $C_{10}H_6N_3(1)C_6H_4(4)Cl$, si ottiene il p-clorderivato corrispondente, cioè il 2-N-p-clorfenil (α,β) naftotriazolchinone. Anche in questo caso il rendimento è pressochè quantitativo. Il prodotto greggio è costituito da una massa gialla, che forma cristallizzata dall'acido acetico glaciale, fini aghi di color giallo oro, che si fondono a 204°.

trov. %: Cl 11,49 11.54; N 13,22 13,33.

per $C_{16}H_8N_3O_2Cl$ calc. : 11,47 13,57.

Per quanto riguarda le solubilità nei vari solventi e il comportamento presenta la più grande analogia col corrispondente fenilderivato.

Trattato in soluzione acetica bollente colla quantità equivalente di cloridrato di fenilidrazina sciolto in alcool, si trasforma nell'ossiazoderivato C_6H_4:$(N_3C_6H_4Cl)$.C(OH).C($N_2C_6H_5$), che si separa dall'acido acetico in finissimi aghi ranciati, raggruppati in mammelloni, fusibili a 227°.

trov. %: Cl 8,91 8,81; N 17,30 17,45.

per $C_{22}H_{14}N_5OCl$ calc. : 8,88 17,52.

Poco solubile specialmente a freddo negli ordinari solventi organici, cristallizza dal toluene, dal cloroformio e dall'acido acetico, nei quali solventi si scioglie discretamente all'ebollizione. E' insolubile negli idrati alcalini e nell'ammoniaca, nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione rosso sangue.

Colla soluzione alcoolica di 1,2-naftilendiamina il 2-N-p-clorfenilnaftotriazolchinone si trasforma nella corrispondente naftazina C_8H_4: $(N_3C_6H_4Cl)\langle{C-N \atop C-N}\rangle C_{10}H_6$, che si separa dallo xilolo in masse gelatinose formate da finissimi aggregati cristallini, che seccati costituiscono una polvere microcristallina gialla, fusibile a 280°.

trov. %: Cl 8,19; N 16,08.

per $C_{26}H_{14}N_5Cl$ calc. : 8,22; 16,22.

E' una sostanza molto stabile, pochissimo solubile nei solventi, ai quali, come il fenilderivato, comunica una marcata fluorescenza azzurro-verdastra. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione violetta.

Pavia. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Febbraio 1924.

ROLLA L., CUTTICA V. (†) e FERNANDES L. — Sulla separazione dell'ittrio dagli altri elementi della gadolinite (*).

Nella gadolinite sono presenti, allo stato di silicati, oltre all'ittrio che ne è il componente predominante, tutti gli elementi delle cosi dette « terre rare ».

La separazione di questi elementi offre, come è noto, una eccezionale difficoltà, data la strettissima somiglianza di proprietà presentata da tutti i loro composti (essi costituiscono infatti l'esempio più tipico dell'isomorfismo) e, fra i varii gruppi di terre rare, quelle che offrono maggior difficoltà ad essere separate e purificate sono le terre dell'ittrio.

Urbain ([1]) in una sua nota riassuntiva sulla separazione delle terre rare dice: « Les terres du groupe de l'ittria, dont les sulphates sont solubles dans une dissolution saturée de sulphates de potasse, ne peuvent être séparées entre elles qu'au prix de difficultés inouïes ».

I primi metodi che servirono per preparare gli elementi delle terre ittriche sono basati sulla differenza di basicità dei varii ossidi. Uno dei metodi più classici è appunto quello basato sulla decomposizione dei nitrati per azione del calore: il nitrato di ittrio resiste al riscaldamento senza decomporsi sino al calor rosso mentre i nitrati delle terre erbiche si decompongono a una temperatura molto inferiore. Con questo metodo, introdotto per la prima volta da Berlin, Bahr e Bunsen separarono le terre rosa a spettro d'assorbimento da quelle incolore; però, soltanto mediante centinaia di frazionamenti, riuscirono a isolare i termini estremi dei due gruppi.

L'ossido di ittrio da loro ottenuto, a causa della poca purezza, era colorato in giallo; i due autori attribuirono questo colore alla presenza

(*) Nel pubblicare questo lavoro nel quale ebbi collaboratore valoroso e instancabile il prof. *Vittorio Cuttica*, non posso fare a meno di mandare alla memoria di Lui, troppo presto e crudelmente rapito alla famiglia, agli amici, agli studii, un mesto e reverente saluto. Egli ebbe un'anima nobile e un cuore generoso. Bombardiere durante la guerra, non si lamentò mai della vita dura e dei pericoli della trincea, nè si vantò mai di azioni in cui si era mostrato il suo coraggio e il suo valore: in laboratorio, nella scuola, fu un apostolo; nella vita privata, un altruista francescanamente umile. Presago della sua fine, Egli si rassegnò con dolore, ma senza crisi di disperazione: si spense poi serenamente nella visione del premio delle sue grandi virtù. Sia pace a Lui!

LUIG. ROLLA.

([1]) Ann. Chim. et Phys. 9, 196 (1900).

di tracce di neodimio, e Marignac dimostrò invece esser dovuto alla presenza del terbio.

Un'altro metodo assai importante che, come poi vedremo, è stato adoprato anche da Meyer per ottenere dell'ittrio puro, è fondato sulla idrolisi frazionata degli ftalati; altri son basati sulla precipitazione frazionata degli idrati con ammoniaca ([2]), o con idrati alcalini ([3]), o con anilina ([4]).

Fra i metodi di separazione per precipitazione frazionata è da notarsi inoltre quello dei cromati che è stato introdotto da Krüss e Loose ([5]) e usato da Meyer e Wuorinen ([6]) per separare l'ittrio dal terbio e dal gadolinio. Edan e Bolke ([7]) dicono di avere ottenuto dell'ittrio puro unendo questo metodo a quello dei bromati. Non si può tralasciare inoltre di citare il metodo al ferrocianuro ([8]) nè quello con acido ossalico ([9]).

Assai più importanti, perchè permisero di preparare dell'ittrio ad un più alto grado di purezza, sono i metodi di cristallizzazione frazionata: fra questi i migliori sino ad oggi sono dovuti ad Urbain ([10]) che profitta della solubilità degli acetilacetonati e degli etilsolfati delle terre, oltre che nell'acqua, nei solventi organici.

La presente nota riferisce i risultati ottenuti nella separazione dell'ittrio dalle altre terre della gadolinite, cristallizzando frazionatamente la miscela dei solfati doppi di questi elementi con il tallio monovalente.

Le ragioni teoriche che ci hanno spinto a questo metodo di frazionamento sono fondate sul raffronto delle proprietà analitiche delle terre rare con quelle alcaline. Se noi paragoniamo la solubilità del solfato di ittrio con quello di quasi tutti gli elementi affini noi riscontriamo un fatto che presenta appunto la sua analogia con quanto si verifica nella famiglia degli elementi alcalino terrosi: il solfato più solubile è quello dell'elemento a peso atomico più basso. L'ittrio dà il solfato più solubile; in certo qual modo esso si avvicinerebbe al calcio. La differenza di solubilità dei solfati semplici si riscontra anche nei solfati doppi coi metalli alcalini, e tale differenza è accentuata quando a tali metalli si sostituisce il tallio.

L'ittrio si differenzia ancora dagli altri termini della famiglia delle terre rare per diverse altre caratteristiche, ed è per questo che il

([2]) *Crokes*, Proc. Roy. Soc. **40**, 236, 237; *Lecoq de Boisbaudran*, Comp. rend., **102**, 153; *Brauner*, Trans. Chem Soc. **43**, 278. ([3]) *Drossbach*, Ber., **29**, 2453. ([4]) *Hoffman* e *Krüss*, Z. anorg. allgem. Chem., **3**, 407. ([5]) Z. Anorg. allgem. Chem., **3**. 108. ([6]) Z. Anorg. allgem. Chem., **80**, 7. ([7]) J. Amer. Chem. Soc., **35**, 365. ([8]) *Rowland*, Chem. News., **70**, 68. ([9]) *Mosander*, Phil. Mag., 28, 251 (1843). ([10]) Ann. Chim. Phys., **20**, 234, 243.

Werner ([11]), nella sua sistematica degli elementi lo colloca in una linea diversa da quella delle altre terre. In proposito ricorderemo poi un'altra delle differenze fra l'ittrio e gli elementi del gruppo del cerio, differenza messa recentemente in rilievo dallo Zambonini ([12]): i composti di ittrio mostrano una minore tendenza di quelli del gruppo del cerio

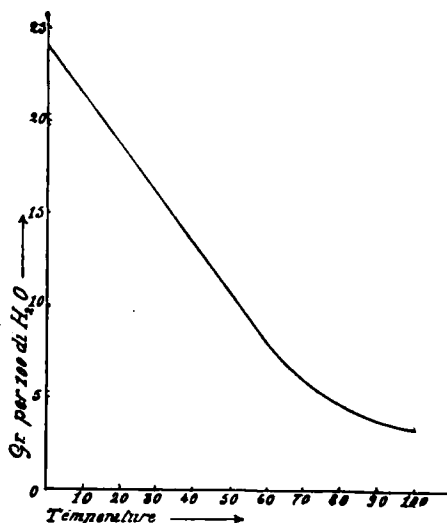



Fig. 1.

a dare cristalli misti con i composti del piombo e dei metalli alcalino-terrosi.

Oltre alle ragioni teoriche esposte, ci hanno suggerito questa via di ricerche, ragioni di indole pratica e cioè:

La poca solubilità dei solfati doppi e quindi la grande facilità di lavaggio.

L'essere i solfati doppi col tallio composti stabili e che resistono quindi bene al frazionamento.

La maggior solubilità a freddo che non a caldo, e in relazione la non formazione di soluzioni soprassature e la lenta cristallizzazione del sale, durante lo svaporamento della soluzione. A dimostrazione di

([11]) *Werner*, Neuere. Ausch. aüf dem Geb. der Anorg. Chemie., ed. 1923.
([12]) *Zambonini*, « Sulle soluzioni solide dei composti di Ca, Sr, Ba e Pb con quelli delle terre rare » Soc. Coop. Tipogr. Padova, 1915.

questo fatto, crediamo opportuno far seguire la curva di solubilità del solfato doppio di ittrio e tallio ($2Y_2(SO_4)_3Tl_2SO_4.6H_2O$).

Il frazionamento più accurato dell'ittrio, allo scopo di determinare colla maggior approssimazione il peso atomico, è stato ultimamente effettuato da R. J. Meyer e Wuorinen [13]. Questi autori hanno impiegato dapprima il metodo di cristallizzazione frazionata dei solfati doppi col sodio, al quale fecero poi seguire, come già dicemmo, un loro nuovo procedimento basato sull'idrolisi frazionata dei ftalati degli elementi rari in oggetto.

Ottennero così un'ittrio a peso atomico 89, notevolmente inquinato dagli altri membri della famiglia. Per un ulteriore purificazione ricorsero alla precipitazione frazionata mediante l'iodato di potassio in soluzione nitrica. Coll'impiego di questo terzo metodo pervennero ad un peso atomico 88,6 che essi ritengono il più approssimato per l'ittrio. Tale ittrio però si mostrava ancora debolmente inquinato di erbio, itterbio, disprosio e olmio.

Il peso atomico trovato per l'ittrio dai varii autori e che dimostra in un certo qual modo il progresso nella purificazione di questo elemento è il seguente:

Berzelius	1918	96,4	Cleve	1883	88,88
Berlin	1860	89,55	Marignac	1885	88,95
Popp	1864	102,0	Jones	1895	88,97
De La Fontaine	1865	102,3	G. e E. Urbain	1901	88.6
Bahr e Bunsen	1866	91,1	Meyer e Wuorinen	1913	88,6
Cleve et Höglund	1873	89,57	Bodenstein, Ottahn, Hönigschmid, Meyer	1924	88,7

PARTE SPERIMENTALE.

Furono attaccati tre kilogrammi di gadolinite finemente polverizzata, con acqua regia a caldo, suddividendo la massa del materiale in tante porzioni di 300 gr. La soluzione così ottenuta fu portata a secco e riscaldata per diverse ore a 120° onde insolubilizzare completamente la silice; il residuo fu poi ripreso con acido cloridrico, fatto bollire, diluito con acqua e filtrato. Dalla soluzione furono precipitate le terre

(13) Z. Anorg. allgem. Chem., 80, 7, 35.

con acido ossalico. Gli ossalati furono trasformati in solfati e soggetti per ripetute volte al trattamento con K_2SO_4: fu così eliminata una discreta quantità delle terre del cerio. Le terre solubili furono di nuovo precipitate e trasformate in solfati e alla soluzione concentrata e calda se ne aggiunse una satura di solfato di tallio in sufficiente eccesso. La soluzione fu poi svaporata lentamente ottenendo 6 cristallizzazioni. Cia-

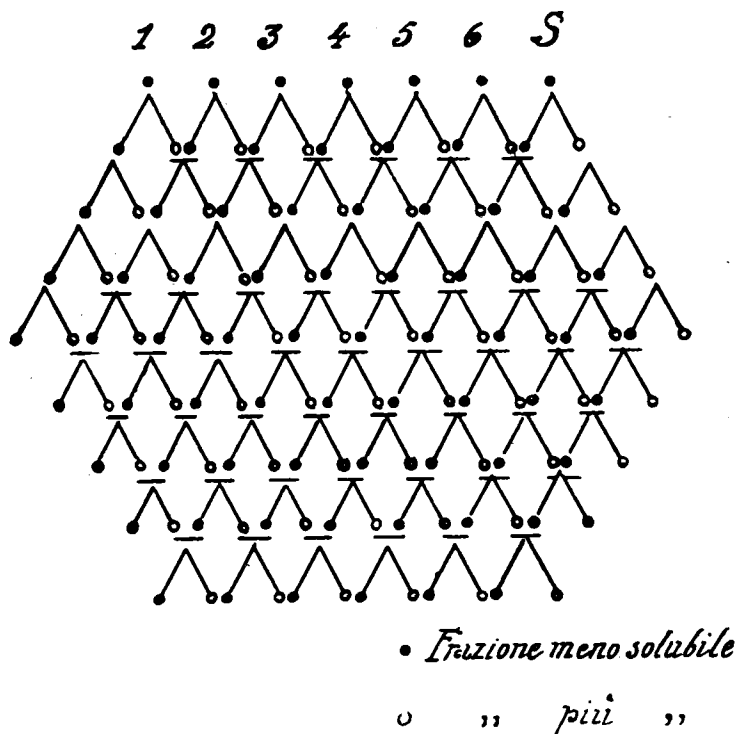



Fig. 2.

scuna delle 6 frazioni separata dal liquido primitivo venne separatamente portata in soluzione e dopo avere aggiunto a ciascuna una piccola quantità di solfato di tallio furono messe a ricristallizzare sino ad ottenere una metà circa del sale disciolto. Le frazioni meno solubili separate venivano aggiunte alla soluzione della metà più solubile della frazione precedente, o cioè la porzione più solubile, di ciascuna delle 6 frazioni veniva unita alla meno solubile della frazione seguente e nuovamente frazionata secondo lo schema.

Dato lo scopo del nostro lavoro, abbiamo tralasciato le frazioni intermedie e preso in considerazione solo le frazioni più solubili, le quali andavano man mano arricchendosi in Y. Su queste frazioni fu eseguita la determinazione di peso atomico, ottenendo un valore di 88,7. All'analisi spettroscopica si notavano però alcune impurezze di Yo, Er e Nd. Il sale fu allora sottoposto di nuovo a sei cristallizzazioni compiendo così un numero complessivo di quaranta cristallizzazioni. L'Ittrio così ottenuto dà uno spettro di scintilla le cui righe corrispondono alle seguenti lunghezze d'onda:

μμ	μμ	μμ	μμ	μμ	μμ	μμ	μμ
6577	5765	5205	4786	6135	5591	4922	4996
6251	5675	5196	4696	6073	5582	4886	4527
6222	5663	5123	4682	6009	5544	4860	4465
6191	5630	5007	4567	5982	5466	4845	4437
6138	5610	4982	4666	5945	5103	4804	4422

Riproduciamo anche la fotografia di tale spettro nella quale però, oltre alle linee dell'ittrio, si possono notare quelle degli elementi dell'aria e di quelli dell'acqua che a causa del forte calore subisce una parziale decomposizione. Sotto tale spettro abbiamo fotografato come punto di riferimento le linee dell'idrogeno (impuro per azoto).

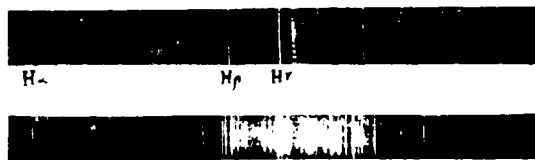



Fig. 3.

Così è dimostrato come il nostro metodo porta, con un piccolo numero di cristallizzazioni, a un ittrio assai più puro che non quello ottenuto dal Meyer impiegando successivamente tre metodi diversi.

Il metodo è suscettibile di essere generalizzato.

Firenze. — Laboratorio di Chimica inorganica e Chimica fisica del R. Istituto di studi superiori. Marzo 1924.

FERNANDES L. — Intorno al frazionamento delle terre del cerio e alla separazione dei vari gruppi delle terre rare.

L'elemento delle terre rare più diffuso in natura è senza dubbio il cerio, esso si trova infatti come componente di molti minerali, componente fondamentale di alcuni e componente accessorio di altri; citerò fra i pincipali, la cerite, l'ortite, la monazite, l'ittrocerite, la fluocerite, la lantanite, la melanocerite ecc.

Industrialmente lo si suole estrarre dai residui provenienti dalla lavorazione delle sabbie monazzifere per l'estrazione del torio.

Una delle ragioni per cui il cerio è l'elemento più studiato fra quelli delle terre rare, oltre a quella precedentemente detta è la maggior facilità che essa presenta ad essere separato.

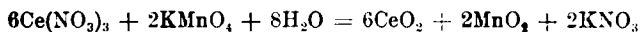
Quasi tutti i metodi profittano della proprietà, che presenta questo elemento, di dare composti in cui funziona da tetravalente, composti che non sono perciò isomorfi colle altre terre (eccettuato il torio) ed evitano quindi la formazione di cristalli misti, la quale è una delle maggiori cause della difficoltà che le terre rare presentano ad essere frazionate.

I metodi sino ad oggi conosciuti intorno al frazionamento delle terre del cerio sono assai numerosi, tra i principali ricorderò quelli che io stesso ho sperimentato:

1. il metodo dei nitrati basici basato sulla diversa decomponibilità dei nitrati per azione del calore, essendo la decomposizione funzione della basicità degli elementi;

2. il metodo dei bromati [1] basato sulla cristallizzazione frazionata di questi composti;

3. *il metodo Drossbach* [2] basato sulla precipitazione del biossido di cerio in soluzione neutra o alcalina con permanganato di potassio, secondo l'equazione:

$$6Ce(NO_3)_3 + 2KMnO_4 + 8H_2O = 6CeO_2 + 2MnO_2 + 2KNO_3$$

4. *il metodo di Koppel* [3] che consiste nel cristallizzare frazionatamente i cloruri doppi delle terre e piridina dall'alcool metilico e poi da una miscela di alcool etilico e etere;

(1) Z. Anorg. allgem. Chem., 1882, 615. (2) Z. Anorg. allgem. Chem. 1901, 657.
(3) Z. Anorg. allgen. Chem., II, 18, 305.

5. *il metodo di Auer von Welsbach* [4] basato sulla cristallizzazione frazionata dei nitrati doppi di ammonio e terre. Questo metodo è di grande importanza perchè oltre a separare il cerio e il lantanio è riuscito per primo a individuare e isolare gli elementi del didimio.

Pure noti sono i metodi di Hermann [5] e di Meyer e Kob [6] e importanti per la separazione delle terre del cerio i lavori di Verneil e Wigrouboff [7]. Fra i varii metodi citati quello che mi ha dato migliori resultati per la preparazione del cerio è il metodo del Drossbach, esso è stato anche proposto per la separazione quantitativa del cerio dagli altri elementi delle terre rare [8].

Ho potuto però constatare che tanto questo come gli altri metodi, se si prestano bene per separare la gran massa degli elementi dal cerio e viceversa, solo con molte difficoltà riescono a togliere le ultime tracce di alcune terre. Per esempio il neodimio è un elemento che si riscontra sempre come impurezza in tutte le terre; si trova nelle terre del cerio, in quelle del terbio e in quelle del ittrio, in ogni frazione nella più e nella meno solubile; e solo a prezzo di molte fatiche si possono eliminare le ultime tracce di questo elemento, tracce sia pur minime e visibili solo con l'analisi spettroscopica.

Anche Urbain [9] rileva questa particolarità e consiglia di estrarre il neodimio, che passa come impurezza in quantità rilevante nelle terre ittriche, col metodo del Boudouard.

Le terre del terbio sono poi sempre inquinate da questo elemento e per eliminarlo si perde gran parte di queste terre.

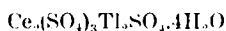
La preparazione del lantanio si eseguisce di solito cogli stessi metodi che servono per la separazione del cerio, anche il lantanio si trova molto abbondantemente in quasi tutti i minerali delle terre rare, ed è forse più facile preparare del La spettroscopicamente puro che non del Ce. In commercio per es. i sali di lantanio sono quasi sempre più puri di quelli di cerio forniti dalle stesse Ditte.

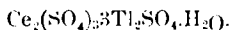
Io ho avuto occasione di sperimentare un nuovo metodo di separazione delle terre ceriche, metodo basato sulla cristallizzazione frazionata dei solfati doppi del tallio colle terre. Mi hanno indotto a tale ricerca i buoni resultati ottenuti con questo metodo nel frazionamento delle terre ittriche, metodo descritto in una precedente nota [10].

[4] Monatsch., **5**, 508. [5] J. prak. Chem. **30**. 181; Ber., **24, 106.** [6] Ber., **35**, 672. [7] Bull. soc. chem. [3] **18**, 679. [8] *Meyer* e *Schreitzer*, Z. anorg. allgem Chem., **54**. 104, 29. [9] Ann. Chim. Phis, **9**. 244, 251. [10] Questa Gazzetta, questo fascicolo.

Come materiale mi hanno servito gli ossidi misti ricavati dalla gadolinite.

Il solfato doppio di cerio e tallio è stato preparato e analizzato da Wigrouboff [11], ed ha per formula:

$$Ce_2(SO_4)_3Tl_2SO_4.4H_2O$$

Nel caso però in cui si agisca con un eccesso di solfato di tallio può precipitare il sale:

$$Ce_2(SO_4)_3 3Tl_2SO_4.H_2O.$$

I sali corrispondenti del lantanio sono stati da me preparati e analizzati e sono resultati avere formula analoga:

$$La_2(SO_4)_3Tl_2SO_4.4H_2O \text{ — } La_2(SO_4)_3 3Tl_2SO_4.H_2O.$$

Operando col metodo che descriverò precipitano i sali più ricchi di tallio.

PARTE SPERIMENTALE.

Gli ossidi delle terre furono prima trasformati in solfati per trattamento con acido solforico e la soluzione diluita e fredda fu trattata con Tl_2SO_4.

La soluzione così ottenuta fu svaporata molto lentamente: si separarono in tal modo sulle pareti della capsula, man mano che il liquido svaporava, dei cristalli bianchi a forma di squamette lucenti.

Separata per filtrazione la prima cristallizzazione, il liquido fu di nuovo sottoposto al frazionamento, ottenendo altre quattro cristallizzazioni. Le varie frazioni furono analizzate nel modo seguente: Il cerio fu ricercato con la caratteristica reazione dell'acqua ossigenata in soluzione ammoniacale, gli elementi del didimio con gli spettri di assorbimento, e il lantanio con quegli di scintilla.

Su ogni frazione fu poi eseguita la determinazione di peso atomico. La prima frazione risultò essere costituita di cerio quasi puro (p. a.

([11]) Bull. soc. min., 14, 839^s.

140,19) esso è completamente esente dal lantanio e contiene solo tracce infinitesime di neodimio, tali da non avere nessuna influenza sul peso atomico; attraverso lo spessore di 30 cm. la soluzione satura presenta uno spettro di assorbimento costituito da una sottilissima linea al posto della banda μ 520 nella zona verde dello spettro. La seconda cristallizzazione era costituita da una miscela di cerio e degli elementi del didimio, molto più ricca di questi secondi (p. a. 143,12).

La terza cristallizzazione era un miscuglio di didimio e lantanio, la quarta pure lo stesso, ma più ricca di quest'ultimo, la quinta infine conteneva lantanio quasi puro (p. a. 139,58).

Questa frazione all'analisi spettroscopica risulto essere esente completamente di cerio e contenere tracce minime di neodimio, le quali erano però molto più abbondanti di quelle riscontrate nella prima frazione. Le frazioni medie furono trascurate, inquantochè data la poca quantità di materiale a disposizione non era possibile intraprendere l'ardua separazione degli elementi del didimio. Tale separazione sto ora iniziandola sopra una quantità di materiale molto superiore e spero presto poterne comunicare i resultati.

La prima e l'ultima cristallizzazione furono ricristallizzate qualche altra volta ottenendo sali puri dei due elementi (Ce p. a 140,19; La p. a. 138,9).

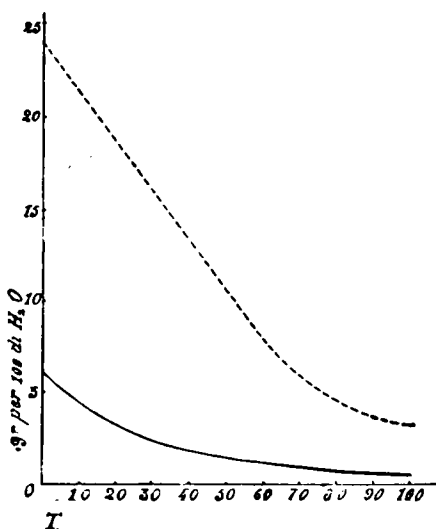
È nota la grande importanza che ha la determinazione del peso atomico, per il controllo continuo del procedere del frazionamento, e per la determinazione del grado di purezza dei varii elementi.

Numerosi sono i metodi provati e consigliati dai diversi autori; un metodo molto buono da me adoperato, e che presenta sugli altri il vantaggio di una discreta rapidità è il seguente: si trasforma l'ossido della terra in solfato, si cristallizza, si lava ripetutamente con acqua e quindi si disidrata portandolo a peso costante alla temperatura di 160-170°. Si preleva quindi un campione e si precipita il solfato di bario: il rapporto tra il solfato di bario pesato e la sostanza prelevata dà il peso atomico. Questo metodo apporta un errore molto piccolo riducendosi ad una esatta determinazione di SO_4, la gran parte degli altri metodi esige invece il peso dell'ossido, sia che questo provenga dallo ossalato, sia che debba essere trasformato in solfato; e la determinazione dell'ossido non è facile farla con grande esattezza contenendo sempre tracce di carbonato. Ho infatti provato a fare delle determinazioni con la massima esattezza, arroventando fortemente l'ossido alla soffieria, raffreddandolo in essiccatore a calce sodata, e pesando il crogiuolo in pesafiltri, e ciò nonostante l'ossido produceva sempre effervescenza cogli acidi.

I solfati doppi delle terre col tallio souo assai meno solubili che non quelli corrispondenti coi metalli alcalini, e sopratutto quello che maggiormente va tenuto presente è che la differenza di solubilità fra le varie terre è maggiore di quello che non lo sia per i corrispondenti composti del potassio. Per la qual cosa ritengo *si potrebbe sostituire il solfato di tallio al solfato di potassio per la separazione dei varii gruppi di terre rare.*

Sono condotto a questa considerazione sopratutto da un fatto che è notato e studiato da tutti coloro che si sono occupati e si occupano della separazione delle terre rare, e cioè che il solfato di potassio non è altro che un reattivo relativo per la separazione delle terre; infatti tanto il cerio che il didimio passano sempre in grande quantità nelle terre del terbio e dell'ittrio, e se poi si insiste molto nel trattamento con K_2SO_4 gran parte delle terre ittriche e grandissima parte delle terre del terbio precipitano come solfati doppi col potassio.

Io ho provato a trattare i solfati misti contenenti tutte le terre della gadolinite con solfato di tallio ed ho cristallizzato, ottenendo diverse frazioni, le prime tre frazioni contenevano le terre del cerio esenti da terre del terbio e dell'ittrio, seguivano quindi quelle del terbio e infine quelle dell'ittrio.

Per dimostrare come ben si presti il solfato di tallio per la separazione dei vari gruppi delle terre rare faccio seguire questo diagramma:

nel quale è riportata la curva di solubilità del solfato doppio di cerio e tallio e come termine di confronto la corrispondente curva dell'ittrio tratteggiata.

In essa si vede come la precipitazione debba esser fatta a freddo essendo a bassa temperatura maggiore la differenza di solubilità.

Firenze. — Laboratorio di Chimica inorganica e Chimica-fisica del R. Istituto di Studi superiori. Marzo 1924.

CUTTICA V. (†) e TOCCHI A. — Sull'isomorfismo dei composti del torio con quelli del cerio tetravalente.

Nell'interpretare la costituzione di alcuni minerali delle terre rare contenenti il torio, è stata da qualche autore avanzata l'ipotesi che quest'ultimo elemento possa funzionare, entro certi limiti, da vicariante del cerio tetravalente ([1]). Per quanto ci consta però, mancano finora ricerche dirette, intese a provare l'isomorfismo dei due suddetti elementi.

Nel caso di una precedente ricerca, fatta dal primo di noi due ([2]) sui solfati complessi del cerio tetravalente, fu notato, che, dalle soluzioni contenenti $Ce(SO_4)_2$ e $Th(SO_4)_2$, per riscaldamento intorno ai 70° circa, si separano dei batuffoli di cristallini aciculari sottilissimi di colore giallo chiaro. All'osservazione microscopica essi si mostrano perfettamente omogenei e presentano molta analogia di forma con i cristalli di $Th(SO_4)_2 . 4H_2O$. L'analisi dimostrò che Ce e Th vi sono presenti in rapporto non stechiometrico. Si affacciò quindi la supposizione, che tale prodotto cristallino fosse costituito da una soluzione solida dei due solfati messi insieme a cristallizzare. Col presente lavoro sono stati più dettagliatamente presi in esame i prodotti cristallini che si separano dalle soluzioni contenenti i predetti solfati, ed è stata estesa ad altri tipi di combinazione lo studio della miscibilità allo stato solido fra sali di torio e sali cerici. L'argomento è d'interesse sia per la chimica mineralogica, sia per la chimica pura.

Più che alle analogie delle caratteristiche inerenti alla forma cristallina (isogonismo), che possono riscontrarsi talvolta accidentalmente,

([1]) *Bröger*, Z. für Krystall., **16**, 46 (1890). ([2]) *Cuttica*, Questa Gazzetta **53**, 671 (1923).

è alla proprietà di dare origine a cristalli misti omogenei che noi dobbiamo dare importanza capitale per definire l'isomorfismo tra due composti; e perciò nel presente lavoro abbiamo considerato esclusivamente tale criterio fondamentale. Quanto alla scelta dei sali da impiegarsi in una ricerca del genere, è noto come convenga riferirsi a composti di tipo piuttosto semplice, nei quali la massa dell'anione non abbia valore troppo preponderante nella molecola, giacchè questa circostanza non è senza notevole influenza nel determinare l'isomorfismo (isomorfismo di massa), come si riscontra nella serie dei silicowolframati [3]. Tenendo conto di ciò, noi ci siamo riferiti ai solfati semplici, ai nitrati doppi coll'ammonio ed ai nitrati doppi col nichel.

Tanto il solfato di torio quanto i nitrati doppi con l'ammonio e col nichel si possono ottenere nella medesima forma di idratazione dei corrispondenti composti del Ce tetravalente. Nelle nostre esperienze ci siamo riferiti a queste condizioni perchè le più favorevoli per la formazione dei cristalli misti. Dalle soluzioni acquose sufficientemente acide per acido solforico il solfato cerico cristallizza con quattro molecole di acqua [4]. Il solfato torico tetraidrato si separa dalle soluzioni acquose tenute a una temperatura superiore ai 60°.

I nitrati doppi di torio e ammonio e di cerio e ammonio: $Th(NO_3)_6(NH_4)_2$, $Ce(NO_3)_6(NH_4)_2$, nelle condizioni ordinarie, cristallizzano entrambi anidri. I nitrati doppi di torio e nichel e di cerio e nichel, cristallizzano ambedue con otto molecole di acqua: $Th(NO_3)_6Ni.8H_2O$; $Ce(NO_3)_6Ni.8H_2O$.

R. J. Meyer e R. Jacobi, ai quali si deve la conoscenza di questi tipi di nitrati doppi del cerio [5], già avevano supposto che, alla stretta analogia di costituzione fra questi complessi del torio e quelli del cerio cerico, dovessero far riscontro analogie cristallografiche, e segnalarono l'opportunità di effettuare una ricerca allo scopo di provare appunto l'isomorfismo tra le due suddette serie di sali torici e cerici.

In ordine all'isomorfismo tra i composti del torio e quelli cerici, la letteratura registra solo i resultati ottenuti recentemente da V. M. Goldschmidt e L. Thomassen [6] dall'esame della struttura cristallina degli ossidi CeO_2 e ThO_2 col metodo di Debye-Scherrer e Laue. Risulta da tale studio che i due ossidi sono isomorfi.

[3] *Zambonini*, « Sulle soluzioni solide dei composti del Ca, Sr, Ba e Pb con quelli delle terre rare ecc. », Soc. Coop. Tip. Padova 1915. [4] Ber., **37**. 140 (1904). [5] Z. anorg. allgem. Chem., **27**, 389 (1901). [6] J. Chem. Soc. (A), **11**, 644 (1923).

Cristalli misti: $(Th,Ce)(SO_4)_2.4H_2O$.

Da una soluzione acquosa, notevolmente ricca di H_2SO_4, contenente i due solfati di torio e di cerio, tenuta in termostato a 75°, vennero separate successivameute quattro frazioni cristalline. I prodotti ottenuti si presentavano via via di colore giallo sempre più carico. La prima era di colore giallo chiaro, la quarta arancione. Al microscopio i cristalli si presentano raggruppati a cinfff; di forma aciculare molto allungata, d'aspetto perfettamente simile a quello dei cristalli di $Th(SO_4)_2.4H_2O$. Agli effetti dello scopo della ricerca, ritenemmo superfluo procedere alla separazione quantitativa dei componenti. Interessando essenzialmente il dato quantitativo di raffronto fra le diverse cristallizzazioni, si pensò di dosare globalmente la somma degli ossidi $ThO_2 + CeO_2$, tantopiù che una esatta separazione di questi due elementi presenta non lievi difficoltà per le numerese operazioni di riprecipitazione causa di perdite inevitabili. Tanto il metodo della precipitazione, del Th con tiosolfato sodico in soluzione debolmente acida, quanto quello coll'acqua ossigenata, come è noto, non conducono subito allo scopo, restando sempre rilevanti quantità di Ce inglobate nell'idrato torico.

Ecco le percentuali della somma degli ossidi, riscontrate nei cristalli ottenuti successivamente dalla soluzione madre:

Prima	cristallizzazione	$ThO_2 + CeO_2$	52,7
Seconda	»	»	50,4
Terza	»	»	48,3
Quarta	»	»	47,02

Per l'analisi il campione veniva portato in soluzione in poca acqua con qualche goccia d'acido solforico, quindi si aggiungeva ammoniaca e acqua ossigenata. Il precipitato degli idrati veniva separato, lavato e infine calcinato. I primi cristalli resultarono più ricchi di torio e gli altri di mano in mano più ricchi di cerio.

Cristalli misti: $(NH_4)_2(Ce,Th)(NO_3)_6$.

I due sali doppi $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ e $(NH_4)_2Th(NO_3)_6$ furono preparati seguendo le indicazioni di R. Meyer e R. Jacobi (⁷).

(⁷) Z. anorg. allgem. Chem., **27**, 2 (1901).

Dalla soluzione nitrica di una miscela di questi due sali, tenuta in termostato, raccogliemmo sei successive cristallizzazioni; il colore dei cristalli separatisi per primi era rosso arancio carico, per gli altri via via sempre più chiaro.

All'esame microscopico si presentano costituiti da individui perfettamente omogenei, di forma tubolare, spesso geminati, appartenenti al sistema monoclino, il medesimo al quale appartengono i cristalli del sale: $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Le percentuali della somma degli ossidi, determinate nei campioni appartenenti alle singole frazioni ottenute, va aumentando in modo continuo dalla prima alla sesta, denotando, d'accordo con la variazione graduale del colore, un arricchimento progressivo del contenuto in torio.

Prima	cristallizzazione	$CeO_2 + ThO_2$	33,6 p. c.
Seconda	»	»	35.2
Terza	»	»	36,0
Quarta	»	»	36.8
Quinta	»	»	38,0
Sesta	»	»	39,3

Cristalli misti: $Ni(Ce,Th)(NO_3)_6.8H_2O$.

Cristallizzando lentamente in termostato una soluzione leggermente acida per HNO_3 dei due sali doppi: $NiCe(NO_3)_6.8H_2O$ e $NiTh(NO_3)_6.8H_2O$, separammo successivamente diversi prodotti cristallini, il colore dei quali si mostrava gradatamente variabile dal verde-giallo al verde puro.

Ciò dipende dalla graduale diminuzione del cerio cerico nei cristalli e quindi della colorazione aranciata che, al verde del nikel conferisce la nuance giallastra.

Col metodo dianzi indicato, fu determinata la somma degli ossidi $ThO_2 + CeO_2$, (il nichel rimane tutto nella soluzione ammoniacale).

Ecco i risultati dei dosaggi eseguiti su cinque campioni di cristalli misti successivamente separatisi dal liquido madre:

Prima	cristallizzazione	$ThO_2 + CeO_2$	26.4 %
Seconda	»	»	27,2 »
Terza	»	»	29 »
Quarta	»	»	29,6 »
Quinta	»	»	30,03 »

La miscibilità allo stato solido tra i sali di torio e quelli di cerio^{IV} ha luogo, come appare dai diversi dati sopra riferiti entro limiti piuttosto estesi: il che prova che l'analogia tra i due elementi è molto stretta, come richiede appunto la loro vicinanza nella tavola periodica.

Il criterio dell'isomorfismo, dunque, viene ad aggiungersi agli altri già noti, sui quali si basa l'assegnazione del posto del cerio nello stesso sottogruppo del torio. Questo accenno alla questione del posto del cerio non è inopportuno, giacchè recentemente il Vogel ([8]), basandosi sul principio stabilito dal Tamman che gli elementi di uno stesso gruppo del sistema periodico non danno mai composti tra di loro, ma solo soluzioni solide, ha espresso l'opinione che il cerio non possa essere classificato nel 4° gruppo di Mendeleieff, in quantocchè si conoscono composti fra cerio e stagno, tra cerio e titanio, e, probabilmente, ne esistono anche tra cerio e torio.

Prescindendo qui dal discutere il valore che tale criterio può avere in opposizione a quelli su cui si basa la sistematica periodica, in tema di isomorfismo a noi sembra interessante richiamare in merito alla questione, i risultati ottenuti da V. M. Goldscmidt e Thomassen ([9]) esaminando, col metodo di Laue, gli ossidi $\overset{IV}{Ce}O_2$ e $\overset{IV}{U}O_2$: essi sarebbero isomorfi. Se ora noi teniamo presente la posizione dell'uranio nel sistema periodico e la mettiamo in relazione con la regolarità, già citata in altra Nota, che « i composti al minimo dell'elemento pesante che occupa il posto più basso in ciascun gruppo della tavola periodica, sono isomorfi con quelli corrispondenti degli elementi del primo sottogruppo del gruppo antiprecedente », possiamo, dall'esistenza dell'isomorfismo tra i composti dell'uranio tetravalente e quelli del cerio, trovare un motivo di più per ritenere ben giustificate la vecchia posizione assegnata a quest'ultimo dal Mendeleieff.

I risultati ottenuti con questa breve ricerca recano qualche appoggio all'ipotesi che i composti del torio in taluni minerali delle terre rare vi possano realmente essere contenuti allo stato di soluzione solida in quelli corrispondenti del cerio cerico. Dobbiamo però a questo riguardo tenere presente ancora le interessanti conclusioni di un recente lavoro del prof. Zambonini ([10]), dedotte studiando le miscele fuse di molibdato ceroso, le quali provano l'isomorfismo dei composti del torio anche con quelli del cerio trivalente.

([8]) Questa Gazzetta 53. 761 (1923). ([9]) J. Chem. Soc. (A). 11, 644 (1923).
([10]) Compt. rend.. 176, 1173 (1923).

E' molto verosimile quindi che, per spiegare la costituzione di taluni minerali delle terre rare, si debba riguardare talvolta il torio come vicariante del cerio ceroso, tal'altra del cerio cerico, non escludendo che possano verificarsi le due sostituzioni isomorfiche anche contemporaneamente.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Inorganica e Chimica-Fisica del R. Istituto di Studi Superiori. Maggio 1924.

PASSERINI Mario — Sopra gli isonitrili. - X. Reazione degli isonitrili aromatici coi naftoli e coi fenoli.

Come fu precedentemente descritto [1] il β-naftolo reagisce con due molecole di fenilisonitrile a caldo, formando con buon rendimento un composto al quale assegnai la costituzione (I) cioè di di-anil-derivato del 2-ossi-1-naftilgliossal.

Colle presenti ricerche ho voluto provare se altri derivati ossidrilati sia della serie della naftalina sia della serie del benzolo si comportavano rispetto al fenilisonitrile in modo analogo al β naftolo; e d'altra parte se il β-naftolo reagiva anche col p-isonitril-azobenzolo. La 2-7 diossi-naftalina reagì assai bene con fenilisonitrile a caldo ed il prodotto della reazione risultava dalla addizione di due molecole di isonitrile ad una di 2-7-diossinaftalina.

Il verificarsi di queste reazioni dipende evidentemente dalla presenza di gruppi ossidrilici, che come è noto impartiscono al gruppo metinico in orto proprietà del tutto particolari.

Nel caso della diossinaftalina essendo due i gruppi ossidrilici era anche possibile, per analogia a quanto fu dimostrato per il β-naftolo, che quattro molecole di isonitrile prendessero parte alla reazione per dare origine a un derivato tetra-anilico del 2-7-diossi-1-8-naftil-di-gliossal (II).

Nelle condizioni delle mie esperienze però questo composto non si forma e dei due gruppi metinici in orto rispettivamente a ciascun ossidrile, solo uno prende parte alla reazione e il composto che si ottiene deve essere considerato il derivato di-anilico del 2 7-diossi-1-naftil-gliossal (III).

[1] Questa Gazzetta, **54**, 184 (1924).

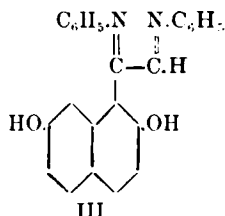
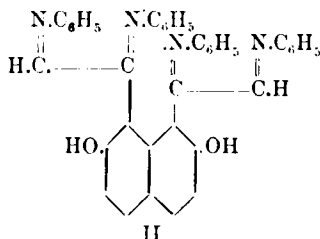
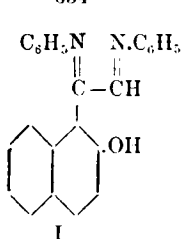
C_6H_5N $N.C_6H_5$ — $C - CH$ — .OH

I

$N.C_6H_5$ $N.C_6H_5$ — $H.C. - C$ — $.N.C_6H_5$ $N.C_6H_5$ — $C - C.H$ — HO. .OH

II

$C_6H_5.N$ $N.C_6H_5$ — $C - C.H$ — HO. .OH

III

La ragione della mancata reazione per parte di uno dei gruppi metinici deve con tutta probabilità ricercarsi nel fatto che il prodotto che si ottiene per la reazione di un metino, per la sua poca solubilità cristallizza e in tal guisa si sottrae ad una ulteriore azione dell'isonitrile.

La costituzione del prodotto III della reazione venne stabilita analogamente a quanto fu fatto nell'altro lavoro (l. c.) per il derivato di-anilico del 2-ossi-1-naftil-gliossal (form. I).

La presenza dei due gruppi anilici venne dimostrata facendo agire sul composto la fenilidrazina, di guisa che ne vennero staccate due molecole di anilina e rimpiazzate con due residui della fenilidrazina.

Si formò cosi un difenilidrazone (IV).

Nel derivato di-anilico III che si ottiene come prodotto della reazione fra la diossi-naftalina e il fenilisonitrile sussistono ancora liberi i due ossidrili naftolici, infatti per azione del cloruro di benzoile se ne ottiene facilmente il dibenzoil derivato V.

Come nel caso del prodotto ottenuto per azione del β-naftolo sopra il fenilisonitrile, (vedi precedente nota) cosi nel caso presente idrolizzando con alcali caustici il derivato dianilico del 2-7-diossi-1-naftilgliossal, non si perviene al 2-7-diossi-1-naftil-gliossal, ma analogamente a quanto si verificò per quella sostanza si giunse al lattone dell'acido 2-7-diossi-1-naftil-gliossilico (VI).

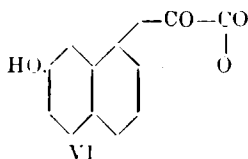
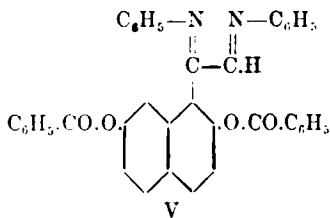
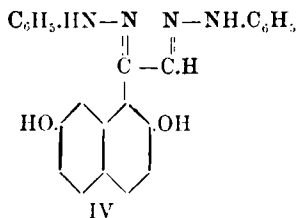
$C_6H_5.HN-N$ $N-NH.C_6H_5$ — $C - C.H$ — HO. .OH

IV

C_6H_5-N $N-C_6H_5$ — $C-C.H$ — $C_6H_5.CO.O.$ $.O.CO.C_6H_5$

V

$-CO-CO$ — O — HO.

VI

Questo ossidato con acqua ossigenata in soluzione acetica perde acido carbonico e si trasforma in un altro acido contenente un atomo di carbonio in meno cui ho assegnato la formula di acido 2-7-diossi-1-naftil carbonico non ancora conosciuto (VII).

Non è in modo assoluto dimostrato che il gruppo carbossilico occupi la posizione 1 del nucleo naftalico, però tanto l'analogia di questa reazione con quella che nelle stesse condizioni si verificò col β naftolo, quanto la mobilità dell'idrogeno del metino α contiguo ad un ossidrile β, che si manifesta anche in altre relazioni, danno ragione di ritenere giusta la formula da me assegnata a questo prodotto.

La reazione è suscettibile di generalizzazione anche con altri isonitrili aromatici, infatti il β naftolo col fenilisonitrile forma un composto al quale ho assegnato la struttura di derivato di-benzolazoanilico del 2-ossi-1-naftil gliossal (VIII).

Difatti da questo composto per azione della fenilidrazina si staccano due molecole di p-amino-azobenzolo che vengono sostituite da due molecole di fenilidrazina.

Il difenilidrazone che così si ottiene (IX):

CO_2H ; HO. .OH

VII

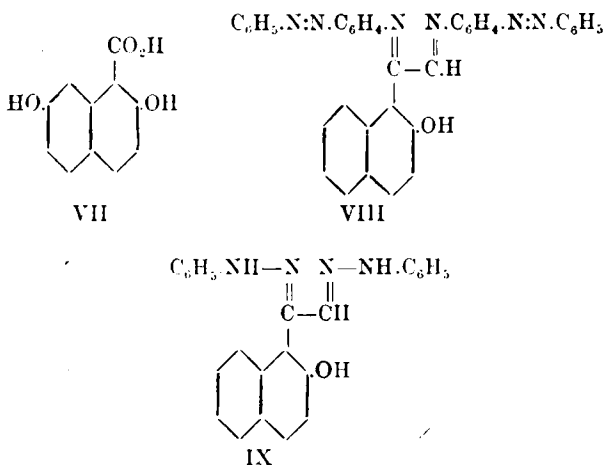
$C_6H_5.N:N.C_6H_4.N \quad N.C_6H_4.N:N.C_6H_5$

C—C.H ; .OH

VIII

$C_6H_5.NH—N \quad N—NH.C_6H_5$

C—CH ; .OH

IX

è identico a quello che in identiche condizioni si forma dal di-anil-derivato del 2-ossi-1-naftilgliossal come precedentemente fu descritto.

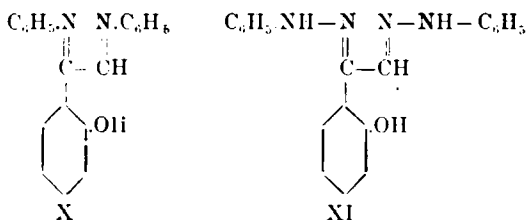
Ho voluto sperimentare se anche alcuni fenoli reagivano con gli isonitrili al modo stesso del β-naftolo e della 2-7-diossi-naftalina. Sia il fenolo quanto la resorcina ed il timolo reagiscono con fenilisonitrile,

ma si ottengono da queste reazioni dei prodotti sciropposi che difficilmente cristallizzano e che probabilmente sono costituiti da miscugli di più sostanze.

Solo dalla reazione con fenolo e fenilisonitrile è stato possibile ottenere con grande stento e con rendimento molto scarso una piccola quantità di un composto che deve essere considerato come il di anilderivato dell'o-ossi-fenil-gliossal (X).

L'analisi di questa sostanza ben corrispondente per una siffatta formula ed inoltre per azione della fenilidrazina sopra questa doppia base di Schiff si perviene ad una sostanza perfettamente identica al difenilidrazone dell'o ossi-fenil-gliossal (XI):

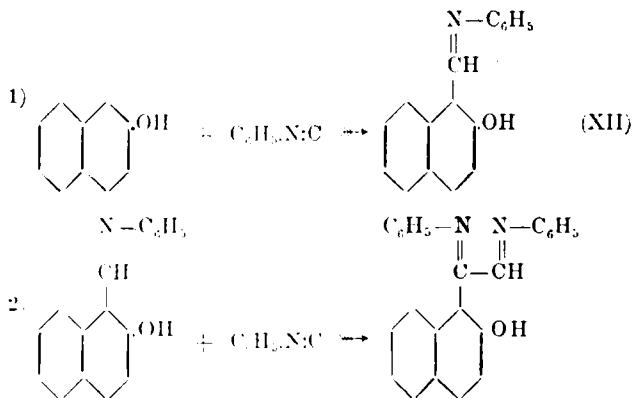
$C_6H_5.N\ \ N.C_6H_5$ / $C-CH$ / $C_6H_4.OH$ (X)

$C_6H_5.NH-N\ \ N-NH-C_6H_5$ / $C-CH$ / $C_6H_4.OH$ (XI)

già descritto da Störmer (²).

Non ho fino ad ora prove sicure per spiegare con precisione il meccanismo di questa reazione, però fra le ipotesi che a tal riguardo si possono fare sembra più verosimile ammettere che la reazione proceda per gradi secondo il seguente schema per es. per il β naftolo:

1) $C_{10}H_7.OH + C_6H_5.N:C \rightarrow C_{10}H_6(.OH)-CH=N-C_6H_5$ (XII)

2) $C_{10}H_6(.OH)-CH=N-C_6H_5 + C_6H_5.N:C \rightarrow C_{10}H_6(.OH)-C(=N-C_6H_5)-CH=N-C_6H_5$

(²) Ann., 313. 97.

Sarebbe quindi l'atomo di idrogeno mobile α che in un primo tempo spostandosi dalla posizione α del nucleo del naftolo all'atomo di carbonio isonitrilico determinerebbe l'addizione di una molecola di fenilisonitrile ad una di naftolo in posizione α.

Si formerebbe in tal guisa l'anil-derivato della 2-ossi-1-naftil aldeide (XII), la quale reagirebbe successivamente con un'altra molecola di fenilisonitrile secondo l'equazione (2) ancora per spostamento dell'atomo di idrogeno attaccato al carbonio aldeidico.

Successive ricerche saranno dirette a stabilire la verosimiglianza dell'interpretazione di questa nuova reazione.

PARTE SPERIMENTALE.

Reazione della 2-7-diossinaftalina con fenilisonitrile.

Derivato di-anilico del 2-7-diossi-1-naftil-gliossal (form. III).

Gr. 10 di 2-7-diossinaftalina disciolti a caldo in cc. 20 di alcool vennero bolliti a ricadere a b. m. per 24 ore con gr. 13 di fenilisonitrile. Dopo alcune ore cominciò a separarsi dal liquido, che si era colorato fortemente in rosso bruno, una sostanza cristallina quasi incolora.

Terminato il riscaldamento e fatta raffreddare la massa, la sostanza solida formatasi venne raccolta su filtro e lavata con benzolo.

La sostanza ottenuta pesava gr. 11,7 e cristallizzata da benzolo si presentava in aghetti appena colorati in gialletto p. f. 174-176°.

Ben disseccata all'analisi diede i seguenti valori:

trov. %: C 78,39; H 4,98; N 7,80.
per $C_{24}H_{18}O_2N_2$ calc. : 78,69; 4,80; 7,65.

Difenilidrazone del 2-7-diossi-1-naftil gliossal (form. IV).

gr. 0,5 del composto precedente trattati con gr. 2 di di fenilidrazina vennero scaldati per 2 ore a 120-130° e per un'ora a 150-160°.

Alla sostanza raffreddata venne aggiunto in eccesso acqua e acido acetico diluito. Si formò in tal guisa un precipitato giallo aranciato

cristallino ohe venne raccolto e lavato abbondantemente con acqna acetica.

Cristallizzato da benzolo fondeva a 220° con decomposizione.

Ben purificato e disseccato fu analizzato.

trov. °/₀: N 14,21.

per $C_{24}H_{20}O_2N_4$ calc. : 14,14.

Di-benzoil-derivato del derivato dianilico del 2-7-diossi-1-naftil-gliossal (form. V).

Gr. 1 del prodotto p. f. 174 175° vennero sciolti in gr. 3 di chinolina e trattati con gr. 2 di cloruro di benzoile raffreddando con acqua. Si ottenne in tal guisa una massa sciropposa rossa che dopo dodici ore venne agitata ripetutamente con acido cloridrico diluito e con soluzione diluita di carbonato di sodio. Il residuo solido rimasto venne asciugato e disciolto in alcool a caldo. Per raffreddamento dall'alcool si separò un composto cristallino colorato intensamente in rosso aranciato che ben purificato fondeva a 154-156° con decomposizione e imbrunimento.

trov. °/₀: N 5,14.

per $C_{38}H_{26}O_4N_2$ calc. : 4,89.

Lattone dell'acido 2-7-diossi-1-naftil-gliossilico (form. VI).

Gr. 3 del composto p. f. 174-176° vennero bolliti per 3 ore con cc. 30 di idrato potassico al 20 °/₀ e cc. 240 di acqua.

Si ottenne una soluzione limpida colorata in rosso bruno dalla quale dopo raffreddamento e aggiunta di acido cloridrico si separò un precipitato cristallino colorato in giallo. Questo raccolto su filtro, lavato bene e asciugato venne cristallizzato da acetone.

Cristalli gialli lucenti che si decompongono a 280-282°.

Avevano reazione nettamente acida e all'analisi diedero i seguenti resultati:

trov. °/₀: C 66,90; H 2,97.

per $C_{12}H_6O_4$ calc. : 67,29; 2,80.

Acido 2-7-diossi-1-naftil-carbonico (form. VII).

Gr. 0,3 del lattone p. dec. 280-282° precedentemente descritto sospesi in cc. 3 di acido acetico, e addizionati di dieci goccie di acqua ossigenata al 30 °/₀ vennero scaldati per alcun tempo a b. m.

Si manifestò prontamente sviluppo abbondante di CO_2.

Terminato lo sviluppo gassoso al liquido raffreddato che conteneva anche della sostanza cristallina sospesa, venne aggiunta acqua e il precipitato cristallino fu raccolto su filtro e lavato con acqua.

La sostanza così ottenuta venne cristallizzata da cloroformio: prismetti leggermente colorati in paglierino p. f. 275° di reazione acida.

trov. %: C 64,46; H 4,00.

per $C_{11}H_8O_4$ calc. : 64,71; 3,95.

Reazione fra p-isonitril-azobenzolo e β-naftolo.

Derivato di-benzolazoanilico del 2-ossi-1 naftilgliossal (form. VIII).

Gr. 4,5 di p-isonitril-azobenzolo e gr. 2 di β-naftolo disciolti in cc. 20 di benzolo vennero fatti bollire a ricadere per 10 ore.

Evaporato il benzolo e aggiunto etere solforico, precipitò una massa di minuti cristalli rosso-scuri solubili in benzolo e cloroformio insolubili in etere. Raccolti su filtro e lavati con etere vennero purificati cristallizzandoli da cloroformio.

Fondevano a 263°.

trov. %: N 15,31.

per $C_{36}H_2ON_6$ calc. : 15,05.

Gr. 0,5 di questo prodotto trattati con gr. 2 di fenilidrazina vennero riscaldati a 120-130° per due ore e poi a 150-160° per un'ora. Si ottenne in tal modo una soluzione gialla dalla quale per aggiunta di alcool cristallizzò un prodotto in aghetti gialli che purificati da benzolo fondevano a 240° con decomposizione.

Pei suoi caratteri corrispondeva esattamente al difenilidrazone del 2-ossi-1-naftil-gliossal (form. IX) che già descrissi in altra nota.

Reazione fra fenilisonitrile e fenolo.

Derivato di-anilico del o-ossi-fenil-gliossal (form. X).

Gr. 5 di fenilisonitrile e gr. 3 di fenolo vennero riscaldati a b. m. per circa 60 ore. Si formò un denso sciroppo colorato in rosso-bruno che si scioglie facilmente nei solventi organici ma non cristallizza che

con grande difficoltà, difatti da tutta la massa sciropposa, solo disciogliendola in benzolo e lasciandola a sè in modo che lentamente evaporasse una parte del solvente dopo vari giorni fu possibile ottenere una piccola quantità di una sostanza cristallina.

Per separarla dalla parte oleosa venne stesa sopra una piastra di porcellana porosa e infine lavata con poco benzolo.

Dopo questa prima purificazione venne cristallizzata da benzolo fino a p. f. costante: cristalli gialli allungati p. f. 150-152°, assai solubili nei solventi organici.

Disseccata a 100° e in essiccatore su acido solforico fu analizzata.

trov. °/₀: N 9,60.

per $C_{20}H_{16}ON_2$ calc. : 9,33.

Difeoilidrazone dell'o-ossi-fenil-gliossal (form. XI).

Gr. 0,5 del composto precedente furono scaldati con fenilidrazina a 120-130° per 4 ore a 130-140° per un'ora e a 150-160° per un'ora. Dalla massa sciropposa ottenuta, per aggiunta di acqua e acido acetico diluito precipitò una sostanza cristallina rosso aranciata che cristallizzata da alcool si presentava in aghetti allungati p. f. 197°.

Ben purificata e disseccata venne analizzata.

trov. °/₀: N 17,10.

per $C_{20}H_{18}ON_4$ calc. : 17,07.

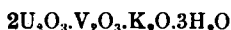
Pei suoi caratteri corrisponde al difenilidrazone dell'o-ossi-fenil-gliossal già conosciuto.

Ringrazio la Signorina Ada Bolaffi, laureanda in Chimica Farmaceutica per il diligente aiuto prestato nell'esecuzione di queste esperienze.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori. Marzo 1921.

CANNERI G. e PESTELLI V. — La sintesi della carnotite.

Friedel e Cumenge ([1]), venticinque anni or sono, ebbero modo di analizzare una nuova specie minerale contenente sopratutto uranio e vanadio che era stata raccolta nel Colorado sotto forma di masse gialle pulverulente friabili. A questo nuovo minerale proposero di assegnare il nome di carnotite in omaggio ad Adolfo Carnot che nei suoi « Méthodes nouvelles d'analyse », aveva indicato un metodo di determinazione del vanadio coi sali di uranio sotto forma di un composto che sembrava essere in relazione con la nuova specie minerale. Gli Autori supposero che la formola da assegnarsi alla carnotite fosse la seguente:

$$2U_2O_3.V_2O_3.K_2O.3H_2O$$

come quella che più si avvicina ai valori analitici da essi ottenuti. Valori che non sono tuttavia tra loro molto concordanti anche perchè il minerale si trova sempre mescolato a silice, ferro, alluminio, traccie di piombo, di rame e di bario.

Altri Autori ([2]) hanno successivamente ripreso in esame questo interessante minerale e, pur convenendo sulla formola generale assegnata alla carnotite da Friedel e Cumenge, non sono tutti concordi fra loro sul contenuto dell'uranio e del vanadio. L'incertezza che tutt'ora rimane su questo contenuto è in gran parte dovuta ai metodi analitici impiegati e in particolare alla separazione uranio-vanadio la quale presenta difficoltà non indifferenti.

Anche la forma cristallina della carnotite è tuttora sconosciuta perchè il minerale si trova in natura allo stato amorfo o, raramente, allo stato microcristallino.

La sintesi della carnotite presenta un certo interesse sotto diversi aspetti:

1. la determinazione delle condizioni nelle quali si può essere formato il minerale in natura e la possibilità di determinarne la esatta composizione mediante l'analisi del composto puro;

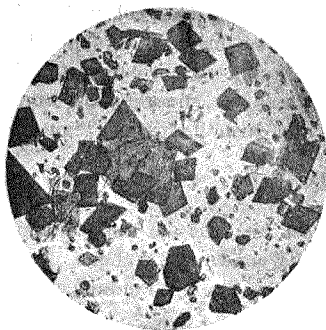
2. la determinazione della forma cristallina;

3. stabilire le relazioni di analogia genetica coi composti corrispondenti del fosforo e quelle riguardanti la struttura chimica.

Con questi scopi furono iniziate le ricerche i cui risultati sono riferiti nella nota presente.

([1]) Compt. rend., **128**, 532 (1899). ([2]) *H. Leitmeier*, Handbuch der Mineralchemie von Doelter, Bd. 3, S. 844.

Il metodo da noi adoperato per la preparazione dei sali che passiamo a descrivere, consiste nella fusione di metavanadati con anidride uranica. I metavanadati alcalini, come è noto, fondono, senza decomporsi a temperatura relativamente bassa. Il sale sodico fonde a circa 562° e quello di potassio a temperatura non molto inferiore.

In un fornello elettrico, portato al rosso, era introdotta, entro un crogiuolo di platino, una certa quantità di metavanadato potassico. Quando la massa era fusa in un liquido limpido, era aggiunto a piccole porzioni il pirouranato ammonico. Quest'ultimo a contatto con la massa fusa si decompone svolgendo ammoniaca mentre lentamente vi si scioglie. Le proporzioni dei due reagenti erano tali che il metavanadato fosse sempre in eccesso rispetto alla anidride uranica. Dopo che la massa era mantenuta a fusione per oltre un'ora era lasciata raffreddare molto lentamente. Dopo raffreddamento era lisciviata a lungo con acqua calda fino a portare in soluzione tutto il metavanadato rimasto inalterato. Il residuo, costituito da piccole scagliette brillanti di color giallo cedrino, insolubili in acqua, era liberato dalle ultime tracce di metavanadato per trattamento con acido nitrico diluito e freddo, indi spremuto alla pompa, lavato e seccato.

All'esame microscopico questo residuo si presenta omogeneo costituito di bellissime tavole quadrangolari, fluorescenti, con estinzione della luce polarizzata secondo le diagonali. Nelle numerose preparazioni della sostanza non siamo mai riusciti ad ottenere cristalli sufficientemente grandi per sottoporli, con probabilità di successo, a misure cristallografiche dirette. L'habitus cristallino ed il comportamento ottico inducono tuttavia a ritenere che la sostanza cristallizzi nel sistema rombico. Il sale sodico ottenuto in modo analogo adoperando il metavanadato di sodio, possiede tutte le caratteristiche fisiche del sale potassico ma è molto meno ben cristallizzato di quest'uttimo.

Le formole spettanti ai due sali sono le seguenti che si accordano tranne che per l'acqua, con quella che Friedel e Cumenge hanno assegnato al minerale.

	trov. %:	VO_4 27,4;	UO_2 63,5;	K 9,51.
per $K(UO_2)(VO_4)$	calc. :	27,1;	63,7;	9,22.
	trov. %:	VO_4 27,91;	UO_2 66,38;	Na 5,5.
per $Na(UO_2)(VO_4)$	calc. :	28.2;	66,2;	5,6.

L'analisi dei precedenti composti ci ha posto dinanzi il problema della separazione del vanadio dall'uranio. Come è noto A. Carnot aveva proposto un metodo di determinazione del vanadio mediante la precipitazione coi sali di uranio sotto forma di uranilvanadato ammonico della composizione: $NH_4(UO_2)VO_4.H_2O$ che, se si astrae dal contenuto dell'acqua, corrisponde esattamente ai sali da noi preparati e alla carnotite minerale.

Friedel e Cumenge per l'analisi della carnotite hanno adoperato un metodo che, in vero, non ci ha fornito risultati soddisfacenti. Questo metodo che è indubbiamente consigliabile per una separazione grossolana su grandi masse di materiale, si fonda sulla precipitazione della anidride vanadica quando la soluzione del sale venga tirata a secco in presenza di acido nitrico e nitrato ammonico. L'uranio rimane disciolto sotto forma di nitrato di uranile. Ora la separazione quantitativa non è, secondo noi, con questo metodo rigorosamente possibile per due ragioni principali: primo perchè il complesso nranilvanadico possiede una stabilità notevole anche di fronte all'acido nitrico concentrato per cui una parte dell'uranio resta combinata al vanadio sotto forma di acido nranilvanadico. In secondo luogo non tutto il vanadio rimane indietro come residuo perchè la presenza della base, che si repartisce tra l'acido nitrico, l'acido uranilvanadico e l'acido vanadico libero, porta sempre alla formazione di uranilvanadato e di polivanadati i quali sono tutti più o meno solubili. Del resto gli stessi Autori, in vista delle difficoltà incontrate nella separazione, consigliano la ripetuta evaporazione del filtrato.

La separazione è stata da noi realizzata in condizioni di tecnica facile e spedita e di rigorosa esattezza, mediante l'impiego del Cupferron reattivo che oggi trova largo impiego nella chimica analitica.

La soluzione acquosa di Cupferron, che è il sale ammonico della nitrosofenilidrossilammina, precipita quantitativamente il vanadio dalle sue soluzioni acide per acido cloridrico mentre in tali condizioni non precipita l'uranio. Baudisch [3], che ha per primo introdotto il Cupferron nella chimica analitica, dichiara che questo reattivo precipita i sali di uranio soltanto in soluzione di liquidi organici e non reagisce affatto con essi in soluzione acquosa acida. Il procedimento analitico seguente è quello che riteniamo più consigliabile.

Si scioglie il campione da analizzare in 5 cc. di acido cloridrico conc. e si diluisce quindi a 400 cc. La soluzione limpida si addiziona di qualche goccia di soluzione di anidride solforosa per ridurre il va-

[3] Ber., **50**, 324 (1917).

nadio a sale di vanadile. (Tale riduzione si rende necessaria per distruggere il complesso uranilvanadico stabile anche in soluzione acida). Dopo avere scacciata tutta l'anidride solforosa si tratta la soluzione fredda con la soluzione acquosa di Cupferron al 4 %. Il precipitato rosso fioccoso si filtra e si lava ripetutamente con soluzione acida per acido cloridrico e contenente il 2 % della soluzione al 4 % di Cupferron.

Per maggiore scrupolo siccome il precipitato fioccoso può ritenere per assorbimento tracce di uranio si può ridiscioglierlo in ammoniaca e riprecipitarlo da una soluzione acida nelle condizioni precedenti.

Il precipitato trasportato col filtro in crogiuolo viene seccato in stufa per allontanare la massima parte dell'acqua; quindi calcinato prima a crogiuolo coperto con piccola fiamma fino a completo svolgimento dei gas combustibili, poi arroventato su becco Teclu fino a peso costante. Il filtrato è svaporato ripetutamente in presenza di acido nitrico per distruggere l'eccesso di Cupferron ed il residuo, ripreso con acqua ed alcune goccie di acido cloridrico, trattato con ammoniaca. Il precipitato costituito da pirouranato ammonico viene seccato in stufa e dopo forte arroventamento pesato come U_3O_8.

I valori ottenuti con questo metodo sono in ottimo accordo con quelli ottenuti coi seguenti metodi indiretti e che ci hanno servito per controllare l'esattezza dei resultati. Sopra un campione sciolto in acido cloridrico e acido nitrico era dosato il vanadio col metodo di Carnot. Sopra un'altro campione era determinato il vanadio volumetricamente per riduzione con acido solforoso, (l'acido solforoso lascia, come è noto, inalterati i sali di uranile), e titolando con permanganato di potassio.

Sopra un terzo campione si precipitava la somma uranio-vanadio con ammoniaca in presenza di forte eccesso di cloruro ammonico. Il potassio era dosato nel filtrato e pesato come solfato.

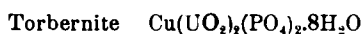
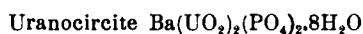
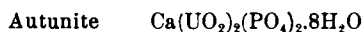
Separazione del vanadio dall'uranio nel $K(UO_2)(VO_4)$.

Campioni	V_2O_5 col Cupferron	V_2O_5 volumetr.	V_2O_5 met. Carnot
1°	0,1021	0,1023	0,1024
2°	0,0836	0,0841	0.0838
3°	0.0572	0, 575	0, 571

Degne di rilievo sono le analogie genetiche della carnotite coi composti del fosforo con l'uranio. Gli uranilfosfati che si possono preparare anche per via liquida oltre che per via ignea possiedono una formula che corrisponde perfettamente alla carnotite:

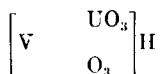
$$R(UO_2)PO_4.xH_2O \text{ dove } R = K,NH_4 ;\ R_2 = BaCu$$

Inoltre i seguenti minerali appartengono alla stessa serie:

Autunite	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2.8H_2O$
Uranocircite	$Ba(UO_2)_2(PO_4)_2.8H_2O$
Torbernite	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2.8H_2O$

Le condizioni di formazione della carnotite non sono però quelle in cui si ottengono i corrispondenti uranilfosfati perchè mentre la prima si ottiene per azione del UO_3 sopra i metavanadati, i secondi si ottengono invece per azione di UO_3 sopra i fosfati orto. Per fusione dei metafosfati con UO_3 si ottengono invece gli uranilpirofosfati del quali non si conoscono i corrispondenti composti del vanadio.

Non esistono in natura, o per lo meno non sono stati ancora segnalati, i composti dei metalli bivalenti della carnotite corrispondenti ai minerali analoghi del fosforo. Il calcio, il bario, il rame contenuti nella carnotite minerale sono probabilmente combinati con l'uranio e il vanadio in composti corrispondenti ai minerali del tipo della autunite. E molto probabile infatti che le relazioni di isomorfismo che legano i minerali dell'apatite e della wagnerite con i composti del tipo della autu nite e quelli del tipo della carnotite.

Per quello che riguarda la costituzione la carnotite può essere considerata come derivante da un acido relativamente stabile, l'acido uranilvanadico rappresentabile con lo schema:

$$\left[V \begin{matrix} UO_3 \\ O_3 \end{matrix} \right] H$$

Ad un atomo centrale di vanadio sarebbero legati, nel nucleo coordinato monovalente, i radicali anionogeni UO_3 ed O_3. Sarebbe dunque un eteropoliacido che, salificato darebbe luogo ad eteropolicomposti del

tipo della carnotite. Che del resto, tanto il composto minerale quanto quello che si ottiene di fnsione presentino un grado abbastanza elevato di complessità lo dimostra il comportamento di essi di fronte agli acidi.

E noto che tutti i vanadati quando vengano trattati con acidi, specialmente se il trattamento si fa avvenire sul sale solido e con acidi concentrati, subiscono un'alterazione che si manifesta con un passaggio del colore al rosso più o meno carico. Questo passaggio di colore è dovuto alla separazione di acido vanadico o, se la reazione non è molto spinta, alla formazione di polivanadato. Ora se trattiamo la carnotite con acido nitrico concentrato non si osserva alcuna variazione di colore e nessuna alterazione dei cristalli i quali si sciolgono nell'acido dando luogo ad un liquido intensamente colorato in giallo. Lo stesso comportamento si verifica adoperando l'acido cloridrico. L'anione che costituisce la carnotite presenta perciò una notevole stabilità di fronte ai reattivi anche più energici. E inoltre molto probativo il fatto che da una soluzione di uranilvanadato potassico, acida per acido acetico, precipita, con acetato di ammonio, il sale ammonico corrispondente alla carnotite.

Non mancano, del resto, nella letteratura altri casi in cui l'uranio si combina con altri radicali acidi per dare eteropolicomposti. Basti a questo proposito, ricordare i citati composti del fosforo con l'uranio che Rosenheim [1] classifica tra gli eteropoliacidi ed ai quali assegna una formola di costituzione nella quale il fosforo funge da atomo centrale. Se si tiene presente l'analogia stretta tra vanadio e fosforo si rende ragionevole, dopo quanto abbiamo esposto, la formola di costituzione della carnotite da noi proposta.

Firenze. — Laboratorio di Ch. Inorg. e Ch.-fisica del R. Istituto di Studi Superiori. Marzo 1924.

(1) Abegg u. Auerbach Handb. d. Anorg. Ch. B. 4°, Heteropolisauren S. 10.

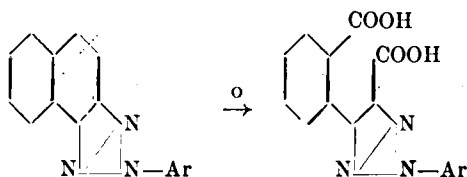
CHARRIER G. — Sui cosidetti acidi 2-N-ariltriazolftalonici vicinali.

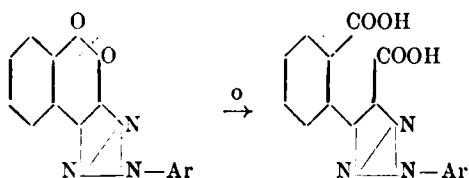
In una nota preliminare sugli « Acidi 2-N-ariltriazolftalonici vicinali » ([1]) comparsa recentemente, descrivevo i prodotti di ossidazione ottenuti dai 2-N-aril-α, β-naftotriazoli $C_{10}H_6(\alpha,\beta)N_3$—Ar per azione della soluzione alcalina di permanganato potassico e alcuni loro derivati. A questi corpi, quali naftoderivati e per analogia col comportamento della naftalina all'ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina, la quale, come è noto ([2]), fornisce acido ftalonico e per alcune loro reazioni che parevano avvicinarli all'acido ftalonico, attribuivo la struttura di acidi 2-N-ariltriazolftalonici vicinali.

Frattanto studiando l'ossidazione degli α, β-naftotriazoli con miscela cromica trovavo ([3]) che questi corpi si comportano in questa reazione perfettamente come analoghi del fenantrene formando ortochinoni triazolici e questa analogia mi spingeva a studiare meglio di quanto già fosse nota l'ossidazione del fenantrene e del fenantrenchinone con permanganato potassico in soluzione alcalina. Collo studio di questa reazione eseguito con A. Beretta ([4]) trovavo un metodo di preparazione molto conveniente dell'acido difenico.

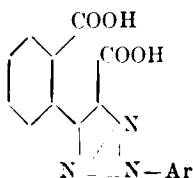
Queste reazioni dimostravano che il punto debole dell'anello fenantrenico triciclico di fronte all'ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina era il ponte e data l'analogia prima riscontrata tra questi derivati fenantrenici e gli α, β-naftotriazoli, veniva naturale di pensare che anche in questi fosse il ponte che partecipasse alla reazione di ossidazione con formazione dell'acido dicarbossilico, che perciò avrebbe dovuto presentare la più completa analogia coll'acido difenico

([1]) Questa Gazzetta, **53**, 829 (1923). ([2]) *Tscherniac*. D. R. P., 79693 (1891) e 86914 (1895); Frdl., **4**, 162 e 163; Ber., **30**, 3108 (1897); **31**, 139 (1898); *Graebe* e *Trümpy*, Ber., **31**, 369 (1898); *F. Ullmann* e *I. Bex Uzbachian*, Ber. **36**, 1805 (1903); *Prafulla Chandra Mitter* e *Jnanendra Nath Sen*, J. Chem. Soc. **111**, 988 (1917); *Braun v. J.* Ber., **56**, 2332 (1923); *Chika Karoda* e *W. H. Perkin* iun, J. Chem. Soc. **123**, 2094, 2111 (1923). ([3]) Questa Gazzetta, **54**, (1924). ([4]) Questa Gazzetta, **54**, (1924).

COOH / COOH — N — N—Ar (structural formulas: naphthotriazole $\xrightarrow{o}$ triazolylphenyl dicarboxylic acid)

Questa previsione viene ora confermata completamente dall'ossidazione del 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone e del suo 2-N-p-clorfenilderivato, i quali si trasformano quantitativamente nei corrispondenti derivati triazolil-fenil-dicarbossilici secondo lo schema generale

O / O — N — N—Ar $\xrightarrow{o}$ COOH / COOH — N — N—Ar

Gli acidi così ottenuti sono identici con quelli che derivano dai triazoli corrispondenti per mezzo dell'ossidazione con soluzione alcalina di permanganato potassico (gli acidi indicati dapprima col nome di 2-N-aril-triazolftalonici vicinali), anzi si ottiene un gran vantaggio nella preparazione di questi acidi passando per gli ortochinoni, perchè allora il ricavo in acido dal triazolo diventa pressochè quantitativo.

Ora, se agli ortochinoni α, β-naftotriazolici spetta una struttura analoga a quella del fenantreuchinone, come è dimostrato dalla loro grande analogia nel comportamento fisico e chimico con questo corpo, non v'è dubbio che i cosidetti acidi 2-N-ariltriazolftalonici vicinali non sono altro che derivati della struttura generale

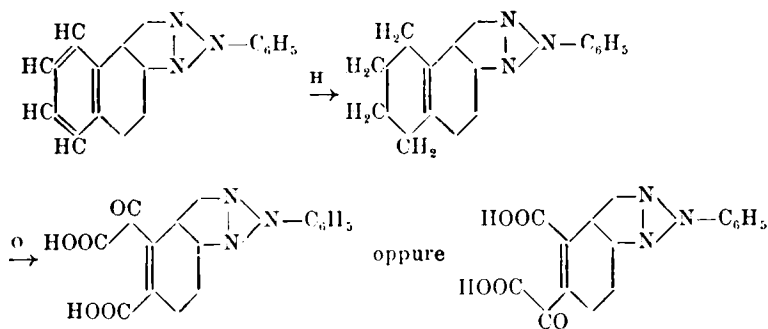
COOH / COOH — N — N—Ar

e quindi sono da considerarsi come acidi 2-N-ariltriazolil-fenil-2, 2'-dicarbossilici.

La formola grezza di questi acidi analoghi dell'acido difenico differisce da quella dei corrispondenti acidi ariltriazolftalonici analoghi dell'acido ftalonico per un contenuto maggiore di un atomo di carbonio e di due atomi di idrogeno e per un contenuto minore di un atomo di ossigeno, ma il peso molecolare di essi ne risulta quindi pochissimo variato (di 2 per molecola): si comprende quindi come i dati dell'analisi molto vicini e per alcuni elementi pressochè invariati per le due serie di corpi, abbiano potuto ad un primo esame della reazione indurre in errore. Sto indagando come alcune reazioni di questi composti descritte nella nota precedentemente citata e che presentano analogia col comportamento dell'acido ftalonico, si possano conciliare colla nuova struttura che indubbiamente spetta ad essi. Essa verrà confermata dalla trasformazione dell'acido 2-N-feniltriazolil-fenil O_2-dicarbossilico in 2,4-difeniltriazolo, che sono per ottenere e da altre reazioni di questo acido completamente analoghe con quelle caratteristiche dell'acido difenico.

Recentemente Braun v. J. [5] dimostrò come la tetraidronaftalina e alcuni suoi derivati si ossidino col permanganato potassico in soluzione alcalina con grande facilità in acidi ftalonici, presentando il nucleo idrogenato molto minor resistenza di quello aromatico all'ossidazione.

Sto studiando la possibilità di trasformare il 2 N-fenilnaftotriazolo in tetraidroderivato, per sottoporre quest'ultimo all'ossidazione colla speranza di poterne ottenere i derivati ftalonici corrispondenti:

$$\text{HC(HC)(HC)HC}\ldots\text{N—}C_6H_5 \xrightarrow{H} H_2C(H_2C)(H_2C)CH_2\ldots\text{N—}C_6H_5$$

$$\xrightarrow{O} \text{OC(HOOC)(HOOC)}\ldots\text{N—}C_6H_5 \quad \text{oppure} \quad \text{HOOC(HOOC)CO}\ldots\text{N—}C_6H_5$$

Braun è riuscito coi derivati asimmetrici della tetraidronaftalina ad ottenere i due acidi ftalonici isomeri prevedibili teoricamente.

(5) Ber. **56**, 2332 (1923).

PARTE SPERIMENTALE.

Ossidazione del 2-N-fenil-(α, β)-naftotriazolchinone $C_{10}H_4O_2N_3C_6H_5$.

Acido 2-N-feniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico $C_{16}H_{11}N_3O_4$.

Riscaldando in bagnomaria bollente gr. 10 di fenilnaftotriazolchinone ([6]) con una soluzione di gr. 50 di permanganato potassico e gr. 12,5 di idrato sodico in cc. 2250 di acqua, avviene pronta riduzione della soluzione con deposito abbondante di idrato di perossido di manganese e dopo meno di un'ora tutto il cbinone è passato in soluzione. Si decolora a caldo decomponendo l'eccesso di permanganato con qualche cc. di alcool, si filtra bollente e si concentra ad un quinto. Si rifiltra e il nuovo filtrato addizionato di un eccesso di acido cloridrico, dà abbondante precipitato dell'acido dicarbossilico formatosi. Raccolto, lavato con acqua e seccato, pesa gr. 10,2 (teorico gr. 11,23). Se si tien conto della solubilità nell'acqua fredda di questo acido (circa 2 gr. per litro a 18°) ancora leggermente aumentata per la presenza dell'acido cloridrico e poichè il liquido di precipitazione giungeva circa al volume di 400 cc., si ha un ricavo teorico in prodotto grezzo. L'acido si fondeva a 335-336°. Trasformato in sale monosodico col processo noto ([7]) e messo in libertà da questo, dopo cristallizzazione dall'acqua era perfettamente puro. P. f. 242°.

trov. %: C 62,08 ; H 3,82 ; N 13,57.
per $C_{16}H_{11}N_3O_4$ calc. : 62,13 3,56 13,59

L'ossidazione del fenilnaftotriazolchinone con miscela cromica bollente non ha dato alcun risultato: questo composto dopo l'attacco venne riscontrato completamente inalterato.

Ossidazione del 2-N-p-clorofenil (α, β) naftotriazolchinone $C_{10}H_4O_2N_3C_6H_4Cl$ in acido 2-N-p-clorofeniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico $C_{16}H_{10}ClN_3O_4$.

Trattando nelle stesse condizioni del chinone precedente il p-clorofenilnaftotriazolchinone si ottiene pure per ossidazione colla soluzione

([6]) Conviene impiegare il chinone greggio, anzichè quello cristallizzato, poichè viene intaccato molto più facilmente. ([7]) Questa Gazzetta, **53**, 833 (**1923**).

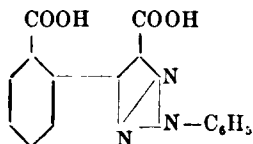
alcalina di permanganato potassico, con rendimento pressochè quantitativo, l'acido 2-N-p clorofeniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico, già descritto nella nota precedentemente citata ([8]) come acido 2-N-p clorofeniltriazolftalonico vicinale. Ricristallizzato dall'alcool diluito si fondeva infatti a 265°.

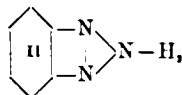
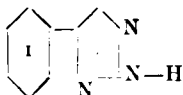
trov. %: N 12,37 ; Cl 10,27.

per $C_{16}H_{10}ClN_3O_4$ calc. : 12,22 10,33.

Anche il p-clorfenilnaftotriazolchinone si dimostra molto resistente all'attacco della miscela cromica bollente.

Acido 2-N feniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico.

COOH COOH
N
N—C_6H_5
N

Questo composto, già descritto nella Nota più volte citata come acido 2-N-feniltriazolftalonico vicinale e dapprima ottenuto per ossidazione del 2-N fenil-(α, β) naftotriazolo colla soluzione alcalina di permanganato potassico. deve quindi possedere, da quanto si è detto più sopra, la struttura di un derivato del triazoliifenile (I) e non quella di derivato benzotriazolico (II)

I N N—H N   II —N —N >N—H,

come avevo dapprima creduto. Cristallizza dall'acqua in aghi o in prismetti lucenti, fusibili senza decomposizione a 242°.

trov. %: C 62,22 ; H 3,90 ; N 13,68.

per $C_{16}H_{11}N_3O_4$ calc. : 62,13 3,56 13,59.

Per quanto riguarda la solubilità e le proprietà fisiche e chimiche di quest'acido rimando a quanto sta scritto a pagina 831 della nota citata.

([8]) Questa Gazzetta, 53, 842 (1923).

Naturalmente si dovranno pure cambiare le formole dei vari derivati dell'acido 2-N-feniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilieo già descritti.

Sale monosodico $C_{16}H_{10}N_3O_4Na.4H_2O$. Ottenuto facendo agire, sulla soluzione in alcool di 70° di una mole dell'acido, una mole di idrato sodico, si separa in tavolette rombiche, incolore, fusibili a 324-325°.

trov. %: Na 5,29 ; H_2O 17,47.

per $C_{16}H_{10}N_3O_4Na.4H_2O$ calc. : 5,70 17,86.

Sali di bario. Si ottengono per azione dell'acido sul carbonato di bario o per azione dell'idrato di bario sul sale baritico neutro.

Il sale baritico pentaidrato $C_{16}H_9N_3O_4Ba.5H_2O$ si separa dalle soluzioni diluite, molte volte accanto al tetraidrato aghiforme, trattando l'acido all'ebollizione con carbonato baritico in presenza di molta acqua: il filtrato dà per raffreddamento dei cristalli prismatici ben sviluppati, talora in forma di geminati, che scaldati perdono l'acqua di cristallizzazione e quindi si decompongono senza fondere.

trov. %: H_2O 16,58 16,76 ; Ba 25,43 25,27.

per $C_{16}H_9N_3O_4Ba.5H_2O$ calc. : 16,81 25,70.

Questo sale baritico pentaidrato lasciato a sè in luogo asciutto, ad es. tra carta bibula, in un ambiente a temperatura moderata, si trasforma nel tetraidrato; i cristalli prismatici incolori si appannano, diventano opachi, dando origine infine a una polvere microcristallina aghiforme del tetraidrato $C_{16}H_9N_3O_4Ba.4H_2O$.

trov. %: H_2O 13,63 ; Ba 26,23.

per $C_{16}H_9N_3O_4Ba.4H_2O$ calc. : 13,94 26,60.

Questo sale si ottiene pure per cristallizzazione rapida delle soluzioni concentrate e forma aghi ben sviluppati, bianchi, che riscaldati si decompongono senza fondere.

trov. %: H_2O 13,68 ; Ba 26,47.

per $C_{16}H_9N_3O_4Ba.4H_2O$ calcol. : 13,94 ; 26 60.

Il sale baritico basico $(C_{16}H_9N_3O_4Ba)_3.Ba(OH)_2.12H_2O$ si ottiene trattando una sospensione acquosa del sale baritico neutro con poco più della quantità teorica di idrato baritico: portando all'ebollizione e filtrando, si separa dal filtrato per raffreddamento in forma di finissimi aghi setacei riuniti a rosette, che si decompongono prima di fondere.

trov. %: H_2O 12,48 ; Ba 31,98.

per $C_{48}H_{29}O_{14}N_9Ba_4.12H_2O$ calc. : 12,55 31,93.

Sale di stronzio $C_{16}H_9N_3O_4Sr.4^1/_2H_2O$. Si forma analogamente ai sali baritici neutri, neutralizzando all'ebollizione una sospensione acquosa dell'acido con carbonato di stronzio. Dal filtrato si separano per raffreddamento aghi bianchi lucenti, ben sviluppati, che, come i cristalli dei sali baritici, si decompongono al riscaldamento senza fondersi.

trov. %: H_2O 17,16 ; Sr 18,98.
per $C_{16}H_9N_3O_4Sr.4^1/_2H_2O$ calc. : 17,03 18,42.

Estere dimetilico $C_{14}H_9N_3\begin{cases}COOCH_3\\COOCH_3\end{cases}$. Si ottiene con ricavo pressochè quantitativo saturando una soluzione dell'acido in alcool metilico assoluto con ac. cloridrico gassoso anidro. Dopo aver lasciato a sè a freddo per qualche tempo e dopo aver distillato l'eccesso di alcool metilico, si riprende, raffreddando, con soluzione di bicarbonato sodico, sino a neutralizzazione completa dell'acido cloridrico presente e dell'ac. feniltriazolildicarbossilico non eterificato. Si estrae quindi con etere che scioglie il precipitato, formatosi coll'aggiunta della soluzione di bicarbonato.

L'estratto etereo, disseccato e distillato, lascia un residuo bianco leggermente giallognolo, che cristallizzato due volte dall'alcool metilico, forma minutissimi prismi bianchi che si fondono costanti a 87-88°.

trov. %: C 63.96 ; H 4,72 ; N 12,11.
per $C_{18}H_{15}N_3O_4$ calc. : 64,09 4,45 12,46.

Solubilissimo nell'etere, negli alcooli metilico ed etilico e negli altri solventi organici specialmente a caldo, si può considerare praticamente insolubile in acqua. Trattato all'ebollizione con soluzione alcoolica di potassa caustica al 10 % si trasforma in buona parte in estere acido $C_{14}H_9N_3(-COOCH_3)(-COOH)$, che si può ottenere dal miscuglio della reazione, diluito con acqua e filtrato, mediante acidificazione con acido cloridrico o solforico. Il precip tato cristallino che si ottiene e che è costituito dall'estere acido contenente piccole quantità di acido libero, si cristallizza dall'alcool, nel quale l'acido non eterificato è molto solubile. Lo si ha dopo due cristallizzazioni a p. di f. costante in cristalli prismatici incolori, fondenti a 201-202°.

trov. %: N 12,79.
per $C_{17}H_{13}N_3O_4$ calc. : 13,00.

Si scioglie discretamente nei comuni solventi organici e anche un po' nell'acqua.

Estere dietilico $C_{14}H_9N_3\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$. Si ottiene analogamente all'estere dimetilico, saturando una soluzione dell'acido in alcool etilico assoluto con ac. cloridrico secco e forma un olio densissimo, semisolido, di color giallo chiaro, che trattato coi vari solventi e raffreddato fortemente non si potè portare in nessun modo a cristallizzazione. L'estere acido monoetilico $C_{14}H_9N_3(-COOC_2H_5)(-COOH)$ si ottiene dall'estere dietilico con potassa alcoolica, analogamente a quanto venne de-

scritto per la formazione dell'estere acido monometilico dall'estere dimetilico, e cristallizza dall'alcool diluito iu fini prismetti incolori che si fondono a 169-170°.

Diamide $C_{14}H_9N_3\left\langle\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}\right.$. Si ottiene sotto forma di polvere bianca microcristallina trattando le soluzioni alcooliche degli esteri neutri con ammoniaca concentrata e riscaldando per pochi minuti il tutto alla ebollizione. Il prodotto separato dopo raffreddamento, si ricristallizza dall'alcool, dal quale si ha in prismetti incolori lucenti, fusibili a 233-234°.

trov. %: N 22,78.

per $C_{16}H_{13}O_2N_5$ calc. : 22,80.

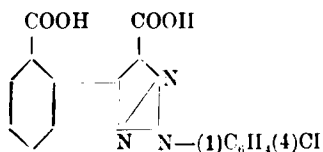
Solubilissima nell'alcool all'ebollizione e molto solubile anche negli altri solventi organici a caldo, molto meno a freddo, si trasforma per ebollizione con soluzione di ammoniaca al 10 % in sale di ammonio della monoamide $C_{14}H_9N_3(-CONH_2)(-COONH_4)$, il quale cristallizza dall'acqua in finissimi aghi bianchi, fusibili con decomposizione verso 250°.

trov. %: N 21,75.

per $C_{16}H_{15}O_3N_5$ calc. : 21,53.

Acido 2-N-p-clorofeniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico.

COOH COOH

N N—(1)C_6H_4(4)Cl

Questo acido, che si può ottenere ossidando colla soluzione alcalina di permanganato potassico il 2-N-p-clorofenil-(α, β)-nattotriazolo oppure il chinone corrispondente, cristallizza dall'alcool diluito o dall'acqua anidro in fini aghetti bianchi, fusibili a 264-265°.

trov. %: N 11,97 ; Cl 9,93.

per $C_{16}H_{10}ClN_3O_4$ calc. : 12,22 10,33.

Molto simile per le proprietà fisiche al 2-N-fenilderivato, è meno solubile di questo in acqua bollente: il miglior solvente per cristallizzarlo è l'alcool di 65-70°.

Sale monosodico $C_{16}H_9ClN_3O_4Na.2H_2O$. Ottenuto collo stesso procedimento del sale monosodico dell'acido descritto precedentemente si separa dall'alcool diluito in minuti prismetti, che non si fondono prima di 360°. Contiene due molecole di acqua di cristallizzazione.

trov. °/₀ : H_2O 8,83.

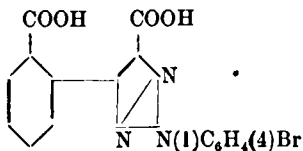
per $C_{16}H_9ClN_3O_4Na.2H_2O$ calc. : 8,96.

E' pochissimo solubile in acqua, molto solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool di 60°.

Acido 2-N-p-bromofeniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico.

COOH COOH

N

N N(1)C_6H_4(4)Br

Venne ottenuto per ossidazione colla soluzione alcalina di permanganato potassico, operando nelle stesse condizioni degli acidi triazolil-fenil-dicarbossilici descritti precedentemente, dal 2-N-p-bromo-fenil-α, β-naftotriazolo $C_{10}H_6(\alpha, \beta)N_3(1)C_6H_4(4)Br$, non ancora descritto e che si ottiene dalla p-bromofenilazo-β-naftilamina $H_2N-(\beta)C_{10}H_6(\alpha)N_2-(1)C_6H_4(4)Br$ (tavolette rombiche rosse dall'alcool p. f. 135-136°) per ossidazione con acido cromico in soluzione acetica col metodo di Zincke.

Il p-bromofenilnaftotriazolo cristallizza dall'alcool in lunghi aghi setacei bianchi, fusibili senza alterazione a 201-202°. L'acido 2-N-p-bromofeniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico cristallizzato dall'alcool diluito o dall'acqua forma finissimi aghetti piatti bianchi, che si fondono a 270°.

trov. °/₀ : Br 20,83.

per $C_{16}H_{10}BrN_3O_4$ calc. : 20,60.

Per quanto riguarda la solubilità si comporta come il cloroderivato corrispondente.

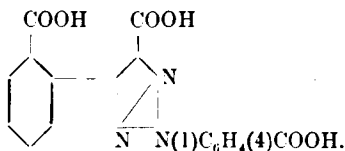
Sale monosodico $C_{16}H_9BrN_3O_4Na._2H_2O$. Aggiungendo ad una soluzione idroalcoolica dell'acido una soluzione acquosa di idrato sodico nel rapporto di una molecola dell'acido per una di idrato, scaldando per pochi minuti all'ebollizione e filtrando la soluzione bollente, si ha per raffreddamento separazione di un abbondante precipitato cristallino bianco, che costituisce il sale monosodico e che riscaldato sino a 320° non si fonde.

trov. %: H_2O 8,25.

per $C_{16}H_9BrN_3O_4Na.2H_2O$ calc. : 8,07.

Presenta le caratteristiche di solubilità dei sali monosodici degli acidi triazolil-fenil-dicarbossilici precedentemente studiati.

Acido 2-N-p-carbossil-fenil-triazolil-fenil-O_2-dicarbossilico.

$$
\begin{array}{l}
\text{COOH} \quad \text{COOH} \\
C_6H_4 \text{—} C{=}N \\
\quad\quad\;\; N{=}N(1)C_6H_4(4)COOH.
\end{array}
$$

Ossidando con permanganato potassico in soluzione alcalina nelle solite condizioni il 2-N-p-acetilfenil α, β-naftotriazolo $C_{10}H_6(\alpha, \beta)N_3(1)C_6H_4(4)COCH_3$, oltrechè demolirsi uno dei due nuclei benzenici come avviene generalmente cogli α, β-naftotriazoli con formazione dell'acido dicarbossilico, si ossida pure il gruppo $-COCH_3$ in carbossile.

L'acido tricarbossilico così ottenuto cristallizza dall'alcool diluito in finissimi aghi bianchi, fusibili con decomposizione e vivo sviluppo gassoso a 287-288°.

trov. %: N 12,06.

per $C_{17}H_{11}N_3O_6$ calc. : 11,89.

E' pressochè insolubile in acqua anche all'ebollizione; arrossa fortemente la carta di tornasole azzurra, decompone vivacemente i carbonati con sviluppo di anidride carbonica e si può titolare colla soluzione $^n/_{10}$ di idrato sodico, impiegando come indicatore la fenolftaleina.

Sale monosodico $C_{17}H_{10}N_3O_6Na.4^1/_2H_2O$. Ottenuto col solito metodo descritto precedentemente forma finissimi aghi bianchi setacei, che non si fondono sino a 350°.

trov. %: H_2O 17,52.

per $C_{17}H_{10}N_3O_6Na.4^1/_2H_2O$ calc. : 17,76.

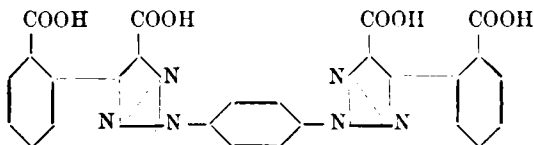
E' pochissimo solubile in acqua fredda, molto solubile a caldo e poco a freddo in alcool diluito.

Acido tetracarbossilico derivante dall'ossidazione del p-fenilen-dinaftoditriazolo.

Si ottiene riscaldando per qualche giorno a b. m. 2 gr. di p-fenilen-dinafto-ditriazolo [9] con una soluzione di gr. 1000 di acqua, gr. 5 di NaOH e gr. 20 di $KMnO_4$. Decolorando il liquido dall'eccesso di permanganato, dopochè pressapoco il triazolo è passato completamente in soluzione, si ha dopo filtrazione del perossido idrato di manganese e concentrazione a un terzo circa del volume primitivo, un liquido alcalino, che precipita abbondantemente con acido cloridrico: il precipitato bianco raccolto e purificato sciogliendolo in soluzione acquosa di carbonato sodico e riprecipitandolo con ac. cloridrico, forma finissimi aghetti bianchi, fusibili a 322-323°, con leggero imbrunimento da 320°.

		N	NaOH [10]
	trov. %:	15,38 ;	29,25.
per $C_{26}H_{16}N_6O_8$	calc. :	15,55	29,62.

E' pressochè insolubile in tutti i solventi e anche nell'acqua all'ebollizione. A questo acido tetracarbossilico per analogia colla struttura degli acidi descritti precedentemente spetta evidentemente la formola:

```
COOH   COOH                COOH   COOH
 |      |                   |      |
 C6H4 — C=N                N=C  — C6H4
        N—N — C6H4 — N—N
```

Lo stesso acido può venir ottenuto partendo direttamente dalla 1,2-naftotriazol-p-fenilazo β-naftilamina, l'o-aminoazoderivato che ossidato con acido cromico col metodo di Zincke, fornisce il p-fenilen-dinaftoditriazolo impiegato a preparare l'acido tetracarbossilico col metodo precedente.

Tale o-aminoazoderivato ossidato infatti con soluzione alcalina di permanganato potassico fornisce direttamente l'acido sopradescritto.

Gr. 10 di sostanza si trattano scaldando per qualche giorno in b. m. bollente con una soluzione di 75 gr. di $KMnO_4$ e gr. 13 di NaOH in 2 litri di acqua. L'o-aminoazoderivato si intacca facilmente, il colo

(9) Questa Gazzetta, 53, 862 (1923). (10) Occorrente per la neutralizzazione di 100 parti di acido.

rosso passa al giallo bruno e quindi si scioglie completamente. Decolorando la soluzione contenente un eccesso di permanganato non ridotto con alcool, filtrando dall'idrato di perossido di manganese e concentrando a circa mezzo litro il filtrato alcalino, si ha da esso per aggiunta di ac. cloridrico un precipitato bianco, che disciolto con soluzione di carbonato sodico e riprecipitato, si fonde a 322-323° ed è quindi identico coll'acido tetracarbossilico ottenuto per ossidazione del p-fenilen-dinafto-ditriazolo.

Il ricavo è soddisfacente.

Pavia. — Istituto di chimica generale della R. Università. Marzo 1924.

---

de FAZI Remo. — Una nuova reazione delle aldeidi. - (III).

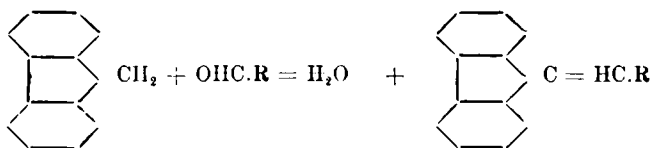
L'acenaftene e il fluorene, come hanno dimostrato le mie ricerche [1] sono dei reattivi capaci di svelare anche tracce di aldeidi cicliche.

La reazione colorata che si ha tra l'acenaftene e il fluorene con tali aldeidi in presenza di acido solforico concentrato è stato oggetto di studi anche di altri autori [2], ma senza alcun risultato.

Per quanto questi due idrocarburi siano capaci di dare la stessa reazione colorata, data la loro differente costituzione chimica, non mi sembra probabile che essa sia dovuta alla formazione di composti analoghi [3].

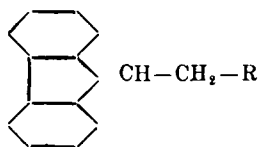
Poichè il fluorene dà con etilato sodico dei prodotti di condensazione con le aldeidi cicliche, preparai alcuni di questi composti onde provare se sono capaci di dare la caratteristica colorazione con l'acido solforico concentrato.

L'aldeide piperonilica, cuminica, m-toluica, cinnamica, p-dimetilamino-benzoica e furfurica dànno con il fluorene dei composti non saturi secondo la reazione generale seguente: (R = gruppo ciclico).

$$C_{12}H_8{>}CH_2 + OHC.R = H_2O + C_{12}H_8{>}C = HC.R$$

[1] Questa Gazzetta, 46, I, 334 (1916); 51, I, 328 (1921). [2] *Guglialmelli L.* e *Delmon A.*, Ann. Soc. Quim. Argentina, 5, (19), 121 (1917) e 5, (20), 169 (1917) [3] *Guglialmelli L.* e *Delmon A.*, loc. cit.

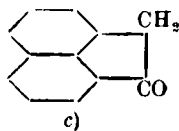
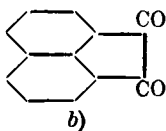
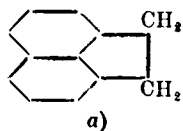
I composti che si ottengono si colorano differentemente con acido solforico concentrato.

Mentre i prodotti di riduzione:

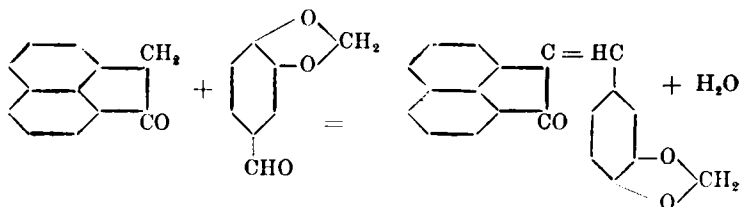
CH—CH_2—R

non dànno alcuna reazione colorata [4].

In tutte le mie precedenti esperienze non sono riuscito ad ottenere dei composti analoghi con l'acenattene poichè questo, a differenza del fluorene, nelle stesso condizioni non reagisce con le aldeidi cicliche.

Poichè desideravo ottenere i composti tra l'acenaftene e tali aldeidi, onde conoscere il loro comportamento con l'acido solforico concentrato ho trasformato l'acenaftene (*a*) in acenatten-chinone (*b*) e questo in acenaftenone (*c*)

CH_2 CH_2 *a*) — CO CO *b*) — CH_2 CO *c*)

Questo chetone reagisce con le aldeidi cicliche [5] in presenza di idrato sodico.

L'aldeide piperonilica dà il piperonal-acenaftenone (I) secondo la reazione seguente:

CH_2 CO + O CH_2 O CHO = C = HC CO O CH_2 O + H_2O

Analogamente l'aldeide vanillica dà il 3 metossi-4-ossi-benzal-acenaftenone (II) e l'aldeide anisica il 4 metossi benzal-acenaftenone (III)·

[4] Questa Gazzetta, 51 (I), 328 (1921). [5] *Graebe* e *Jequier*, Ann., **290**, 204.

Con l'aldeide cinnamica si ottiene il cinnamal-acenaftenone (IV) e con l'aldeide p-dimetil-amino-benzoica il 4-dimetil-amino-benzal-acenaftenone (V); infine l'aldeide furfurica dà origine con l'acenaftenone al furfural-acenaftenone (VI).

Questi composti sono stati più volte cristallizzati dall'alcool etilico per poterli ottenere in uno stato di sufficiente purezza.

Il piperonal-acenaftenone, il 4-metossi-benzal-acenaftenone, il cinnamal-acenaftenone, il 3-metossi-4-ossi-benzal-acenaftenone, il furfural-acenaftenone e il 4-dimetil amino benzal-acenaftenone dànno tutti la colorazione rosso viola con acido solforico concentrato.

Questi sei composti disciolti separatamente in alcool etilico per aggiunta di acido solforico concentrato, nella superficie di contatto dei due liquidi dànno un anello della stessa colorazione.

La «nuance» è cosi eguale che è impossibile distinguere le colorazioni che si hanno direttamente in acido solforico da quelle in soluzione alcoolica.

E questa colorazione con acido solforico nei due casi è simile a quella che si osserva tra l'aldeide ciclica e l'acenaftene.

L'aver constatato e dimostrato che i composti ottenuti tra le aldeidi cicliche e l'acenaftenone dànno la stessa colorazione che l'acenaftene dà con le aldeidi cicliche ha una notevole importanza per spiegare tale caratteristica reazione.

Non è possibile però costruire delle ipotesi a favore della formazione di questi composti quando l'acenaftene e le aldeidi vengono a contatto con l'acido solforico concentrato, poichè nelle condizioni in cui si opera non si può formare l'acenaftenone.

Inoltre esperienze eseguite lo escludono completamente, poichè l'acenaftenone e le aldeidi cicliche con acido solforico concentrato, non dànno nè i composti di condensazione nè la caratteristica colorazione.

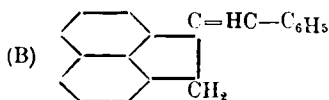
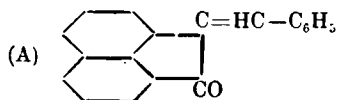
Però con le mie ricerche sulla reazione colorata degli indoni (6) ho dimostrato che con alcuni composti organici contenenti nuclei chiusi si può ottenere la stessa colorazione con acido solforico sia in presenza di un gruppo $\overset{|}{\mathrm{C}}\mathrm{O{-}CH{=}}\overset{|}{\mathrm{C}}\mathrm{H}$ ciclostatico, sia con un gruppo $\overset{|}{\mathrm{C}}\mathrm{H_2{-}CH{=}}\overset{|}{\mathrm{C}}\mathrm{H}$.

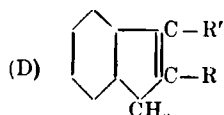
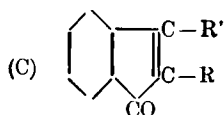
L'analogia fra questi e quelli che si ottengono con l'acenaftenone e le aldeidi può sembrare difettosa perchè in questi il doppio legame unisce due nuclei e non è nel nucleo chiuso.

Però i composti che ho ottenuto tra l'acenaftenone e le aldeidi cicliche, che hanno questa costituzione (A) dànno tutti la stessa colorazione rosso viola.

(6) Questa Gazzetta, **51**, I, 164 (1921).

Se immaginiamo al posto del gruppo CO il gruppo CH_2 i composti avranno la formula (B):

(A) [acenaftene] $C=HC-C_6H_5$ / CO   (B) [acenaftene] $C=HC-C_6H_5$ / CH_2

e poichè molti indoni (C) e molti indeni (D)

(C) [benzene] $C-R'$ / $C-R$ / CO   (D) [benzene] $C-R'$ / $C-R$ / CH_2

dànno la stessa colorazione è probabile che ciò avvenga anche per i composti (A) e (B).

I primi (A) sono quelli che io ho già ottenuto e i secondi (B) i prodotti di condensazione tra l'acenaftene e le aldeidi cicliche che si formerebbero in presenza di acido solforico concentrato quando si eseguisce la reazione.

Quindi queste ricerche dimostrano chiaramente che per il fluorene l'ipotesi di Guglialmelli e Delmon non può essere accettata; e per l'acenaftene i risultati ora ottenuti sono favorevoli alla mia prima ipotesi, la quale però potrà essere dimostrata soltanto con la sintesi dei composti di condensazione fra l'acenaftene e le aldeidi cicliche.

PARTE SPERIMENTALE.

L'acenaftenone necessario a queste ricerche è stato preparato per riduzione dell'acenaften-chinone, il quale è stato ottenuto dall'acenaftene.

L'acenaften-chinone, in parte è stato preparato col metodo Graebe e Gfeller [7], cioè ossidando l'acenaftene, in soluzione acetica, con bicromato sodico, ma con rendimenti non buoni, e in parte col metodo Reis-

[7] *Graebe* e *Gfeller*, Ann., **276**, 1 (1893).

sert [8] cioè preparando dall'acenaftene la mono ossima dell'acenaften-chinone, e da questa l'acenaften-chinone. Certamente con il metodo Reissert, che non viene riportato per brevità, si hanno rendimenti superiori ed è da preferirsi all'altro.

L'acenaftenone si ottiene dall'acenaften-chinone riducendo questo, in soluzione acetica con polvere di zinco, secondo le indicazioni di Graebe [9]. Da 10 grammi di acenaften-chinone si ottengono soli 2 grammi di acenaftenone, e non si è riuscito a raggiungere il 30 % come afferma l'Autore. Però si può aumentare la percentuale al 25 ed anche al 30 adottando le seguenti modificazioni.

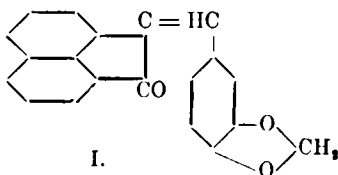
Dopo aver operato la riduzione e distillato l'acenaftenone in corrente di vapore, si filtra il residuo e si dissecca prima a temperatura ordinaria e poi a 100° e si tratta nuovamente, in soluzione acetica con polvere di zinco: si distilla in corrente di vapore e si ottiene così ancora un po' di acenaftenone.

Piperonal-acenaftenone:

C = HC

CO

CH_2

I.

Si disciolgono in 50 cc. di alcool etilico gr. 1 di acenaftenone e gr. 0,9 di aldeide piperonilica e si aggiungono poi lentamente e raffreddando 5 gr. di idrato sodico disciolti in 5 cc. di acqua. La soluzione debolmente colorata in giallo si colora in rosso-viola alla prima aggiunta di idrato sodico, e continuando diviene di color rosso-bruno. Dopo circa 30 minuti si deposita una sostanza, in fiocchi gialli, che va gradatamente aumentando. La reazione si lascia ancora continuare per 24 ore a temperatura ordinaria: il prodotto ottenuto si filtra alla pompa e si lava bene con acqua e poi con poco alcool etilico. Dopo averlo disseccato si discioglie in 300 cc. di alcool etilico bollente; per raffredda-

(8) *A. Reissert*, Ber., **44** (2), 1749 (1911). (9) *Graebe* e *Gfeller*, **Ann., 276**, 1 (1893) e *Graebe* e *Jequier*, Ann., **290**, 197.

mento si depositano grossi fiocchi formati da aghetti di color giallo-canario. Il rendimento è quasi teorico. Il piperonal-acenaftenone così ottenuto, dopo altre due cristallizzazioni dall'alcool etilico e ben disseccato a 100° fonde a 159-160°.

Si analizza:

trov. %: C 79,62; H 4,26.

per $C_{20}H_{12}O_3$ calc. : 80,00; 4,00.

Il piperonal-acenaftenone è molto solubile in etere etilico, benzolo, cloroformio e acetone; meno in alcool etilico e metilico. Si discioglie in acido solforico concentrato colorando la soluzione in rosso-viola; con acido cloridrico non assume alcuna colorazione; con acido nitrico di viene rosso-bruno.

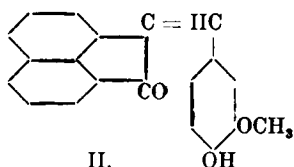
Il piperonal-acenaftenone disciolto in alcool etilico o metilico per aggiunta di acido solforico concentrato dà alla superficie di contatto dei due liquidi un anello di color rosso viola: questa reazione è sensibilissima.

3-Metossi-4-ossi-benzal-acenaftenone:

C = HC

CO

OCH_3

II. OH

Grammi 1,10 di aldeide vanillica e gr. 1 di acenaftenone si disciolgono in 100 cc. di alcool etilieo bollente, poi si raffredda bene e si aggiungono gr. 5 di idrato sodico disciolti in 5 cc. di acqua.

La soluzione assume una colorazione rossa da principio e infine bruna. Si lascia reagire a temperatura ordinaria per 24 ore: dopo si aggiunge acido cloridrico diluito fino a reazione acida. Si ottiene così una sostanza in fiocchi di color marrone, che si filtra alla pompa e si lava bene con acqua.

Il prodotto della reazione così ottenuto si discioglie in una soluzione di idrato sodico al 1 % e si precipita nuovamente con acido cloridrico diluito. Si filtra e si dissecca a temperatura ordinaria. Si ha così una sostanza marrone, che fonde a 143-145°.

Cristallizzata da una mescolanza di acetone ed alcool etilico (1:1), per due volte, si ottiene in globuli marrone che fondono a 149-150°.

Si analizza:

trov. %: C 79,20; H 4,78.

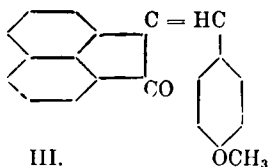
per $C_{20}H_{14}O_2$ calc. : 79,47; 4,64.

Il 3-metossi-4-ossi-benzal-acenaftenone è molto solubile in etere, benzolo, acetone, cloroformio ed acido acetico, nn po' meno in alcool etilico. Si discioglie in idrato sodico ed anche in acido solforico concentrato dando una colorazione rosso-viola.

4-Metossi-benzal-acenaftenone:

C = HC

CO

III. OCH_3

Si disciolgono gr. 1 di acenaftenone e gr. 0,8 di aldeide anisica in 70 cc. di alcool etilico, e si aggiungono poi 5 gr. di idrato sodico disciolti in 5 gr. di acqua distillata.

All'inizio della reazione la soluzione diventa di colore rosso viola, poi imbrunisce un poco; dopo circa 15 minuti si intorbida, incominciano a depositarsi al fondo del recipiente in cui si opera, numerosi globuli gialli. La reazione probabilmente dopo due ore è già finita, ma si lascia la soluzione ancora per 24 ore alla temperatura ordinaria.

Il prodotto ottenuto si filtra alla pompa e si lava con poco alcool etilico: è un composto, di colore giallo canario, che ha un debole odore simile all'aldeide anisica; fonde a 95-98°.

Ricristallizzato più volte dall'alcool etilico, è in aghi lunghi, fini e soffici, di colore giallo canario intenso: fonde a 97-98°.

Il 4-metossi-benzal-acenaftenone si dissecca prima a 80° e poi in essiccatore, su anidride fosforica, e si analizza.

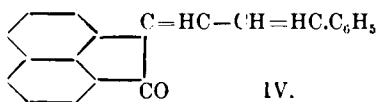
trov. %: C 83,70; H 4,98.

per $C_{20}H_{14}O_2$ calc. : 83,92; 4,89.

Questo composto è molto solubile in etere, cloroformio, benzolo ed acido acetico, meno in alcool etilico e metilico; con HNO_3 si colora in giallo bruno; con H_2SO_4 concentrato dà la caratteristica colorazione rossa.

Il 4 metossi-benzal-acenaftenone, come i due precedenti composti, disciolto in alcool etilico o metilico, per aggiunta di acido solforico concentrato dà la stessa colorazione rossa.

Cinnamal-acenaftenone:

$$C=HC-CH=HC.C_6H_5 \quad | \quad CO \qquad IV.$$

Anche questo composto si prepara come i precedenti: si disciolgono gr. 1 di acenaftenone e gr. 0,7 di aldeide cinnamica in 50 cc. di alcool etilico, e si aggiungono poi, lentamente e raffreddando, 5 gr. di idrato sodico disciolti in 5 cc. di acqua distillata. La soluzione, che è debolmente giallastra, diviene subito di colore rosso viola, ed alla fine dell'addizione dell'idrato sodico è rosso bruna; dopo pochi minuti incomincia a cristallizzare una sostanza di colore giallo. La soluzione si lascia ancora, alla temperatura ordinaria per 24 ore; poi si separa per filtrazione il prodotto formatosi. Si cristallizza più volte dall'alcool etilico: è in aghi gialli, lucenti che fondono a 167-168°.

Il nuovo composto dopo averlo ben disseccato a 100° si analizza:

trov. %: C 89,06; H 5,25.

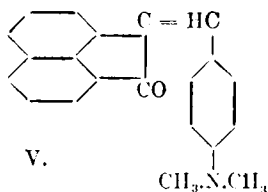
per $C_{21}H_{14}O$ calc. : 89,36; 4,96.

Il cinnamal-acenaftenone è solubilissimo in benzolo, etere etilico, cloroformio, acetone, acido acetico; meno in alcool etilico e metilico.

Con HNO_3 concentrato dà una colorazione gialla; con HCl non si colora; con H_2SO_4 concentrato dà la caratteristica colorazione rossa.

Anche il cinnamal-acenaftenone disciolto in alcool etilico o metilico, dà con H_2SO_4 concentrato la stessa colorazione.

4-Dimetil-amino-benzal-acenaftenone:

$$C=HC \quad | \quad CO \quad (C_6H_4) \quad CH_3.N.CH_3 \qquad V.$$

Gr. 1 di acenaftenone e gr. 0,9 di aldeide p-dimetil-amino-benzoica si disciolgono in 50 cc di alcool etilico e si aggiungono poi 3 gr. di

idrato sodico disciolti in 5 cc. di acqua distillata. La soluzione assume una colorazione rossa viola all'inizio della reazione, poi diviene rossa e alla fine rosso bruna. Dopo 24 ore si separa per filtrazione il prodotto ottenuto: è in globuli riuniti, di colore rosso arancio, che fondono a 155-158°. Ricristallizzato tre volte dall'alcool etilico si ottiene in aghi riuniti a stella, di colore rosso granato che fondono a 158-160°.

Disseccato a 100° e in essiccatore su anidride fosforica, si analizza.

trov. %: C 84,02; H 5,86; N 4,54.

per $C_{21}H_{17}NO$ calc. : 84,28; 5,68; 4,68.

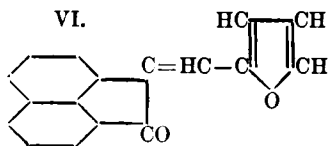
Il 4-dimetil-amino-benzal-acenaftenone è molto solubile in benzolo, cloroformio, etere etilico, acido acetico; meno in alcool etilico e metilico.

Con HCl concentrato, a freddo, si colora in giallo; oon HNO_3 in rosso bruno e con H_2SO_4 concentrato si ba la colorazione rossa caratteristica, ma questa reazione è meno sensibile che oon i precedenti composti ottenuti.

Il 4-dimetil-amino-benzal-aoenaftenone disciolto in alcool etilico o metilico con H_2SO_4 concentrato, dà nella superficie di contatto dei due liquidi, un anello colorato in rosso bruno.

Furfural-acenaftenone:

VI.

HC—CH
C=HC—C   CH
O
CO

Si disciolgono gr. 1 di acenaftenone e gr. 0,60 di aldeide furfurica in 50 cc. di alcool etilico e si aggiungono poi, lentamente e raffreddando, 3 gr. di idrato sodico disciolto in 5 cc. di acqua distillata.

All'inizio della reazione la soluzione diviene di colore rosso viola, poi rossa e rosso bruna con riflessi verdastri. Dopo 24 ore si notano al fondo del recipiente numerosi aghi giallo verdastri e la soluzione è di colore rosso intenso.

Il prodotto della reazione si separa per filtrazione e si cristallizza dall'alcool etilico: si ha così in grossi prismi di colore giallo oro, che fondono a 137-140°. Dopo altre tre cristallizzazioni dall'alcool etilico fonde a 142-143°.

Si dissecca a 100° e si analizza.

trov. %: C 82,84; H 4,26.

per $C_{17}H_{10}O_2$ calc. : 82,93; 4,06.

Il furfural acenaftenone è molto solubile in benzolo, cloroformio, etere etilico, acido acetico; meno in alcool etilico e metilico.

Con HCl concentrato, a freddo, non si colora; con HNO_3 dà una colorazione verde e con H_2SO_4 rosso viola.

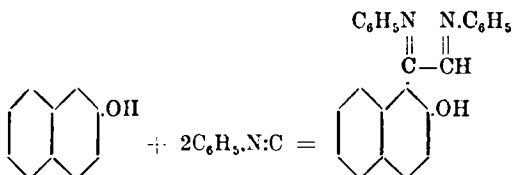
Il furfural acenaftenone disciolto in alcool etilico o metilico dà la colorazione rosso viola.

Roma. — Laboratorio di Chimica Applicata della R. Scuola d'Ingegneria. Marzo 1924.

PASSERINI Mario. — Sopra gli isonitrili. - XI. Reazione del fenilisonitrile con gli anilderivati delle o-ossi-aldeidi aromatiche.

Precedenti mie ricerche [1] hanno dimostrato che alcuni derivati ossidrilati della serie aromatica quali il β-naftolo, la 2-7-diossinaftalina e il fenolo reagiscono a caldo con gli isonitrili aromatici addizionando due molecole di questi ultimi e trasformandosi nelle doppie basi di Schiff di o-ossi-aril-gliossal.

La reazione per esempio con β-naftolo e fenilisonitrile viene espressa dalla seguente equazione:

$$C_{10}H_7.OH + 2C_6H_5.N{:}C = C_{10}H_6(OH).C(=N.C_6H_5).CH{=}N.C_6H_5$$

Si ottiene cioè il di-anil-derivato del 2 ossi-1-naftil-gliossale.

Mentre con fenolo la reazione ha rendimento molto scarso ed accanto a piccole quantità di prodotto di-anilico dell'o-ossi-fenilgliossale

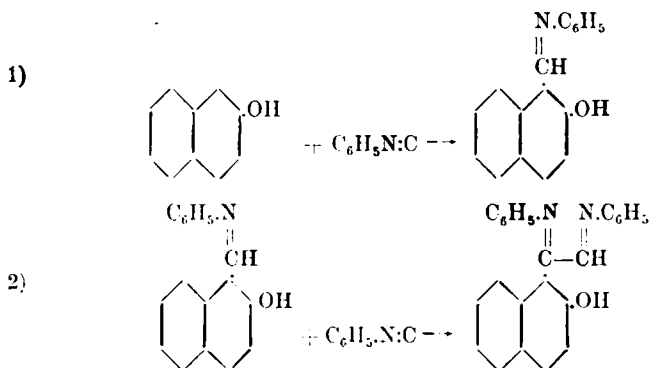
(1) Questa Gazzetta (1924).

si forma abbondantemente una massa di sostanza amorfa dalla quale riesce difficile la separazione del composto, col β-naftolo e con la 2-7-diossinaftalina dà rendimenti assai buoni.

Circa il meccanismo di questa nuova reazione, due erano le ipotesi che logicamente potevano essere fatte: o che gli isonitrili prendessero parte alla reazione secondo la formula dimera: $(R.N:C)_2$ o che la reazione avvenisse in due tempi come già accennai nella precedente pubblicazione.

Supponevo già allora che in una prima fase della reazione per es.: il β-naftolo addizionando una molecola di isonitrile formasse l'anilderivato della 2-ossi-1-naftil-aldeide, il quale ancora in presenza di isonitrile reagisse nuovamente con quest'ultimo producendo il di-anil derivato del 2-ossi-1-naftilgliossal.

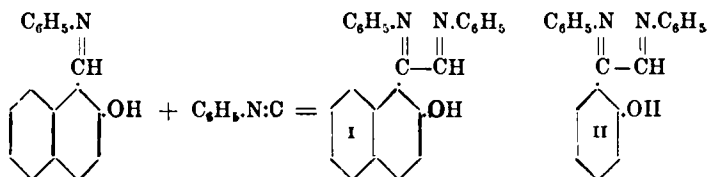
1) .OH + $C_6H_5N:C$ → $N.C_6H_5$ ‖ CH .OH

2) $C_6H_5.N$ ‖ CH .OH + $C_6H_5.N:C$ → $C_6H_5.N$ $N.C_6H_5$ ‖ ‖ C—CH .OH

La prima ipotesi è stata senz'altro scartata in seguito alla constatazione da me fatta che il p-isonitril-azobenzolo il quale, secondo quanto ho dimostrato nella pecedente nota reagisce con β-naftolo in modo identico al fenilisonitrile, ha dato alla determinazione del peso molecolare per crioscopia in benzolo valori ben concordanti per la formula semplice $C_{13}H_9N_3$; difatti per PM calcolato 207 ho ottenuti sperimentalmente i seguenti valori I : 197 II : 207 III : 202.

I resultati delle mie esperienze hanno invece confermato la veridicità della seconda ipotesi, cioè la formazione del prodotto finale della reazione in seguito a due fasi successive, poichè ho potuto realizzare la seconda fase della reazione studiando il modo di comportarsi degli anilderivati di o-ossialdeidi con gli isonitrili.

Le mie ricerche dirette in questo senso hanno avuto pieno successo; difatti facendo reagire molecola a molecola fenilisonitrile con

l'anilderivato della 2-ossi-1-naftil-aldeide sono pervenuto con buon rendimento al derivato di-anilico del 2 ossi-1-naftil-gliossale

$$C_6H_5.N{=}CH\text{(naftalene, .OH)} + C_6H_5.N{:}C = C_6H_5.N{=}C{-}CH{=}N.C_6H_5\text{(naftalene, .OH) I} \qquad C_6H_5.N{=}C{-}CH{=}N.C_6H_5\text{(benzene, .OH) II}$$

identico a quello che già avevo ottenuto da β naftolo e fenilisonitrile.

Analogamente da fenilisonitrile e saliciliden-anilina ho ottenuto il di-anilderivato dell'o-ossi-fenil gliossale.

Questo prodotto è identico a quello prima ottenuto per azione del fenolo sul fenilisonitrile e come in quel caso ne ho potuto dimostrare la costituzione.

Il rendimento della reazione con saliciliden-anilina è, sebbene sempre scarso, pure assai migliore di quello della reazione con fenolo.

La reazione coi naftoli e con fenolo evidentemente viene determinata dalla presenza del gruppo ossidrilico, il quale, come è noto per esempio per i naftoli anche in altre reazioni ([2]) impartisce all'idrogeno del metino in posizione orto proprietà del tutto particolari.

Anche per la reazione degli anil-derivati delle o-ossialdeidi aromatiche è logico pensare che l'ossidrile orto eserciti la sua azione sul gruppo aldeido-anilico al modo stesso che in altri casi ([3]) influisce sopra il gruppo aldeidico non anilato.

A conferma di questa mia supposizione sta il fatto che, mentre la saliciliden-anilina, come sopra ho detto, reagisce con fenilisonitrile, la benzal-anilina nelle stesse condizioni non reagì per niente con fenilisonitrile.

Non è dato per ora entrare in maggiori particolari sul meccanismo di queste nuove reazioni ritenendo che soltanto altre esperienze potranno apportare maggior luce su questo argomento.

([2]) Cfr. ad es. *Betti*, questa Gazzetta II, 301 (1900). ([3]) Cfr. *Angeli*, R. Acc. Lincei I, 221 (1909).

PARTE SPERIMENTALE.

Reazione fra fenilisonitrile e anilderivato della 2 ossi-1-naftilaldeide.

Derivato di-aailico del 2-ossi-l-naftil-gliossal (form. I).

Gr. 0,5 di fenilisonitrile e gr. 1,2 di anilderivato della 2-oss -1-naftilaldeide sciolti in poco alcool vennero bolliti a b. m. a ricadere. Dopo 2 ore di ebullizione, per raffreddamento si separò dal liquido una certa quantità di prodotto cristallino in minuti aghetti appena colorati in roseo che venne raccolta e lavata con alcool. Pesava gr. 0,55. Le acque madri bollite ancora per 4 ore deposero gr. 0,6 della stessa sostanza.

Il prodotto ottenuto venne cristallizzato da alcool.

Fondeva a 169-170°, bollito lungamente in alcool aveva tendenza a colorarsi in rosso e confrontato col dianil-derivato del 2-ossi-1-naftil-gliossal ottenuto dalla reazione con β naftolo e fenilisonitrile, si mostrò a quello perfettamente identico.

Ben purificato e disseccato a 100° venne analizzato.

trov. %: N 8,17.

per $C_{24}H_{18}ON_2$ calc. : 8.00.

Reazione fra saliciliden-anilina e fenilisonitrile.

Derivato di-anilico dell'o-ossi-feoil-gliossal (form. II).

Quantità equimolecolari di saliciliden-anilina e di fenilisonitrile disciolte in poco alcool vennero bollite a ricadere a b. m. per 60 ore.

Evaporato l'alcool rimase una massa sciropposa rosso bruna che venne disciolta in benzolo. La soluzione benzolica lasciata evaporare a temperatura ordinaria depositò una piccola quantità di una sostanza cristallina gialla che venne raccolta su filtro e lavata con benzolo. Un altra piccola quantità di tale sostanza fu raccolta lasciando ancora evaporare per alcuni altri giorni le acque madri benzoliche.

Il rendimento è circa del 15 %.

La sostanza cristallina ottenuta fu purificata da alcool, era molto solubile in etere, in cloroformio e acetone e si presentava in aghetti gialli p. f. 150-152°.

Pei suoi caratteri resulta identica al di-anilderivato dell'o-ossi-fenil gliossal ottenuto da fenilisonitrile e fenolo.

Cristallizzata fino a p. f. costante e disseccata a 100° e in essiccatore su acido solforico fu analizzata.

trov. %: N 9,54.

per $C_{20}H_{16}N_2O$ calc. : 9,33.

Difenilidrazone dell'o-ossi-fenilgliossal.

Una piccola quantità del prodotto precedente venne trattato con 4 volte il proprio peso di fenilidrazina e scaldata per 4 ore a 120-130°, per un ora e 130-140° e per un ora a 150-160°.

Dalla massa sciropposa gialla ottenuta per aggiunta di acqua e acido acetico diluito, precipitò una sostanza cristallina rosso aranciata che cristallizzata da alcool fondeva a 198° e pei suoi caratteri corrispondeva al difenilidrazzone dell'o-ossi-fenil-gliossal descritto da Störmer.

Disseccata a 100° fu analizzata.

trov. %: N 17,18.

per $C_{20}H_{16}ON_4$ calc. : 17,07.

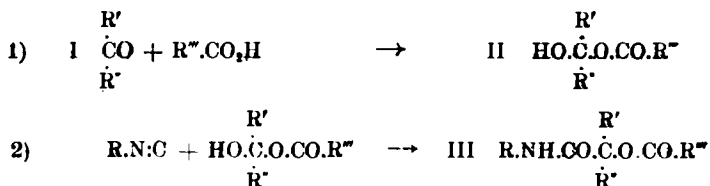
Ringrazio la signorina Ada Bolaffi laureanda in Chimica Farmaceutica che con molta diligenza mi aiutò nell'esecuzione di queste ricerche.

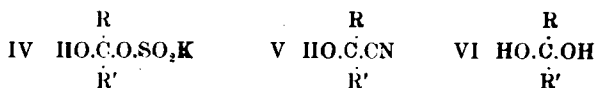
Firenze. — Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori. Aprile 1924.

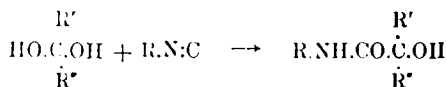
PASSERINI Mario. — Ricerche sopra i sistemi aldeidi-acidi organici e chetoni-acidi organici.

In alcune precedenti pubblicazioni [1] riguardanti la mia reazione fra isonitrili aromatici, aldeidi e chetoni e acidi organici, supponevo che come termine intermedio della reazione, si formasse un prodotto labile di addizione fra le aldeidi o i chetoni e gli acidi organici (formula II) il quale poi reagendo con gli isonitrili determinasse in un secondo tempo la formazione del prodotto finale della reazione, cioè di una anilide di un acil α-ossiacido.

$$1)\quad \text{I}\ \begin{array}{c}R'\\ \dot{C}O\\ \dot{R}''\end{array} + R'''.CO_2H \longrightarrow \text{II}\ HO.\begin{array}{c}R'\\ \dot{C}\\ \dot{R}''\end{array}.O.CO.R'''$$

$$2)\quad R.N{:}C + HO.\begin{array}{c}R'\\ \dot{C}\\ \dot{R}''\end{array}.O.CO.R''' \longrightarrow \text{III}\ R.NH.CO.\begin{array}{c}R'\\ \dot{C}\\ \dot{R}''\end{array}.O.CO.R'''$$

Tale composto intermedio (II) avrebbe costituzione analoga a quella di altri prodotti di addizione che si ottengono dalle aldeidi e i chetoni, come i derivati bisolfitici (IV), le cianidrine (V) e gli idrati delle aldeidi e dei chetoni alogenati (VI):

$$\text{IV}\ HO.\begin{array}{c}R\\ \dot{C}\\ \dot{R}'\end{array}.O.SO_2K \qquad \text{V}\ HO.\begin{array}{c}R\\ \dot{C}\\ \dot{R}'\end{array}.CN \qquad \text{VI}\ HO.\begin{array}{c}R\\ \dot{C}\\ \dot{R}'\end{array}.OH$$

Infatti gli idrati delle aldeidi e dei chetoni alogenati, come precedentemente dimostrai [2], reagiscono da soli con l'enilisonitrile dando origine ad anilidi di α-ossiacidi alogenati, in maniera perfettamente paragonabile con la seconda fase (2) che supposi verificarsi nella reazione fra aldeidi o chetoni ed acidi organici:

$$HO.\begin{array}{c}R'\\ \dot{C}\\ \dot{R}''\end{array}.OH + R.N{:}C \longrightarrow R.NH.CO.\begin{array}{c}R'\\ \dot{C}\\ \dot{R}''\end{array}.OH$$

(1) Questa Gazzetta, 51, II, 126, 181 (1923); I, 331, 410 (1924). (2) Questa Gazzetta, 52, I, 432 (1924).

Per quanto questa reazione giustificasse la mia ipotesi, poichè non ho fino ad ora potuto isolare il prodotto di addizione fra aldeidi o chetoni ed acidi organici, che secondo le mie ricerche costituirebbe il termine intermedio delle reazioni con gli isonitrili, ho cercato di dimostrarne la formazione ricorrendo a metodi chimico-fisici.

Per le mie esperienze ho preso in esame coppie di acidi e chetoni e di acidi e aldeidi dalle quali, come resulta dalle mie precedenti ricerche, era da supporsi la formazione del prodotto di addizione labile (II), inquantochè si comportavano normalmente rispetto alla reazione generale con isonitrili aromatici. Ho scelto fra esse quelle più opportune per tali esperienze.

Le ricerche descritte in questa nota sono:

1. Determinazione della curva di conducibilità elettrica in miscele di acetone e acido acetico.

2. Analisi termica dei sistemi; aldeide m-nitrobenzoica-acido benzoico, piperonalio-acido benzoico, benzile-acido benzoico.

Da queste esperienze resulta che nelle mescolanze di aldeidi e acidi organici e di chetoni e acidi organici si formano realmente dei prodotti di addizione in proporzioni equimolecolari come precedentemente avevo supposto.

Solo nel sistema benzile-acido benzoico il composto non resulterebbe dalla addizione delle due sostanze in proporzioni equimolecolari come era da ritenersi pei resultati della reazione con fenilisonitrile (3), però sembra logico ammettere che le condizioni di temperatura dell'analisi termica notevolmente diverse per questo sistema da quelle della reazione con isonitrile possano influire sopra la costituzione del prodotto stesso di addiziona.

Conducibilità elettrica delle miscele di acetone e acido acetico (4).

Nella seguente tabella sono indicate le conducibilità trovate per le miscele di acetone e acido acetico a varie concentrazioni.

(3) Rammento che nella reazione con fenilisonitrile e acido benzoico il benzile sebbene contenga due gruppi chetonici pure si comporta come un monochetone.

(4) Le determinazioni di conducibilità elettrica furono eseguite nel Laboratorio di Chimica Fisica di questo Istituto diretto dal prof. Luigi Rolla al quale porgo i miei più sentiti ringraziamenti.

TABELLA I.

Temperatura	Acetone %	Conducibilità	Temperatura	Acetone %	Conducibilità
7,5°	0	7740.10^{-10}	7,5°	51,4	1409.10^{-10}
»	4,3	6410 »	»	56,9	1585 »
»	8,9	5385 »	»	63,4	1655 »
»	13,3	4565 »	»	66,9	1912 »
»	17,8	3825 »	»	72,4	2120 »
»	22,6	3148 »	»	77,6	2285 »
»	27,2	2508 »	»	83,1	2225 »
»	31,9	2194 »	»	88,6	1990 »
»	37,7	1839 »	»	94,3	1510 »
»	41,8	1608 »	»	100,0	103 »
»	46,8	1480 »			

A causa della bassa temperatura alla quale vennero eseguite queste ricerche non convenne adoprare acido acetico glaciale, ma fu impiegato dell'acido acetico un po' acquoso contenente gr. 0,9095 di acido per cc. Come è espresso dalla precedente tabella la conducibilità elettrica da un massimò per l'acido acetico in assenza di acetone va gradatamente diminuendo mano a mano che aumenta la concentrazione dell'acetone fino ad un minimo per la concentrazione del 51,5 % di acetone, valore assai corrispondente al teorico 49,1 % di acetone per proporzioni equimolecolari fra acetone e acido acetico.

Oltre questa concentrazione, continuando ancora ad aumentare la percentuale di acetone, la conducibilità torna nuovamente ad aumentare per poi diminuire bruscamente per l'acetone puro.

Graficamente i valori trovati sono raccolti nella segnente figura:

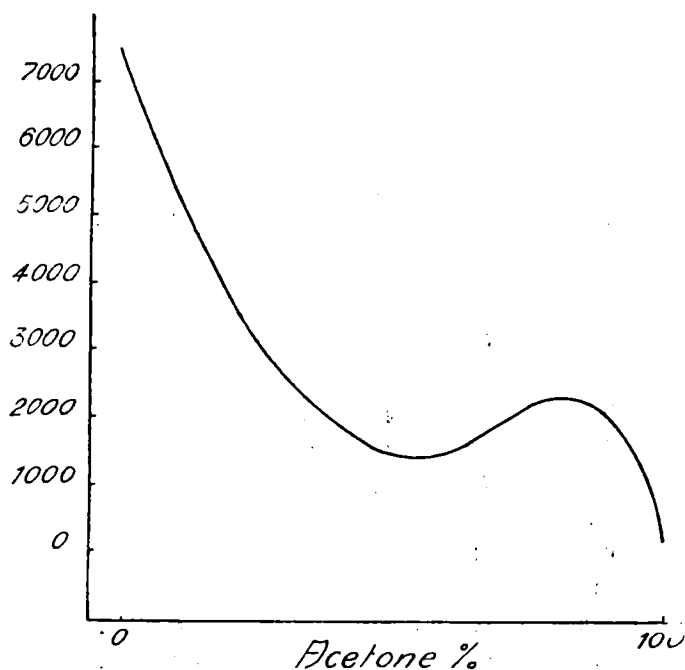



Fig. 1. — Curva di conducibilità del sistema acetone acido acetico.

Analisi termica di sistemi : Aldeide m-nitrobenzolica-acido benzoico, piperonalio-acido benzoico, benzile-acido benzoico.

Nelle seguenti tabelle II, III e IV sono riportati i valori trovati nelle singole curve di raffreddamento delle miscele nei tre sistemi.

Per il sistema aldeide m-nitrobenzoica-acido benzoico il peso delle singole moscolanze fu per ogni determinazione di gr. 5 per il sistema piperonalio-acido benzoico di gr. 3 e per il sistema benzile-acido benzoico di gr. 6.

TABELLA II.

Sistema aldeide m-nitrobenzoica – Acido benzoico.

Aldeide m-nitrobenzoica %	Temperature di cristallizzazione primaria	Primo arresto	Durata del primo arresto	Secondo arresto eutettico	Durata del secondo arresto
100	58°				
93,3	51°				
86,6	48°	48°	15'		
80	57°	48°	13'		
73,3	66°	48°	10'		
66,6	73°	48°	9'		
63,3	77°	48°	8',30''		
60	81°	48°	8'		
56,6	84°			40°	15'
53,8	87°			40°	14'
50	91°			40°	13'
46,6	93°			40°	12'
40	98°			40°	9'
33,3	103°			40°	6'
26,6	107°			40°	3'
20	111°			40°	1'
13	114°				
6,6	117°				
0	120°				

TABELLA III.

Sistema piperonalio - Acido benzoico.

Piperonalio %	Temperature di cristallizz. primaria	Primo arresto	Durata del primo arresto	Secondo arresto eutettico	Durata del secondo arresto
100	37°				
93,3	32°	28°	11'		
86,6	28°	28°	9'		
80	42°	28°	7'		
73,3	54°	28°	6'		
66,6	64°	28°	5'		
60	73°	28°	3'		
53,3	81°			26°	6'
46,6	88°			26°	5'
40	94°			26°	4'
33,3	99°			26°	3'
26,6	104°			26°	3'
20	109°			26°	2'
13,3	118°				
6,6	117°				
0	120°				

TABELLA IV.

SISTEMA BENZILE — ACIDO BENZOICO.

Benzile %	Temperature di cristallizzazione primaria	Primo arresto	Durate del primo arresto	Secondo arresto eutettico	Durata del secondo arresto
100	95°				
93,3	90°				
86,6	85°	78°	4'		
80	82°	78°	5'		
73,3	78°	78°	8'		
66,6	83°	78°	12'		
60	88°	78°	9'		
56,6	91°	78°	8'		
53,3	93°	78°	7'		
50	96°	78°	6'		
46,6	98°	78°	5'		
40	102°	78°	3'		
37.8	103°	78°	2',30"		
35,5	104°	78°	2'		
33,3	106°	78°	1',30"		
29,9	107°	78°	1'		
26,6	108°			75°	5'
23,3	110°			75°	4'
20	112°			75°	3',30"
13,3	115°			75°	2'
6,6	117°				
0	120°				

Dai valori elencati nelle precedenti tabelle II, III, IV si costruiscono rispettivamente le curve delle figure II, III, IV,

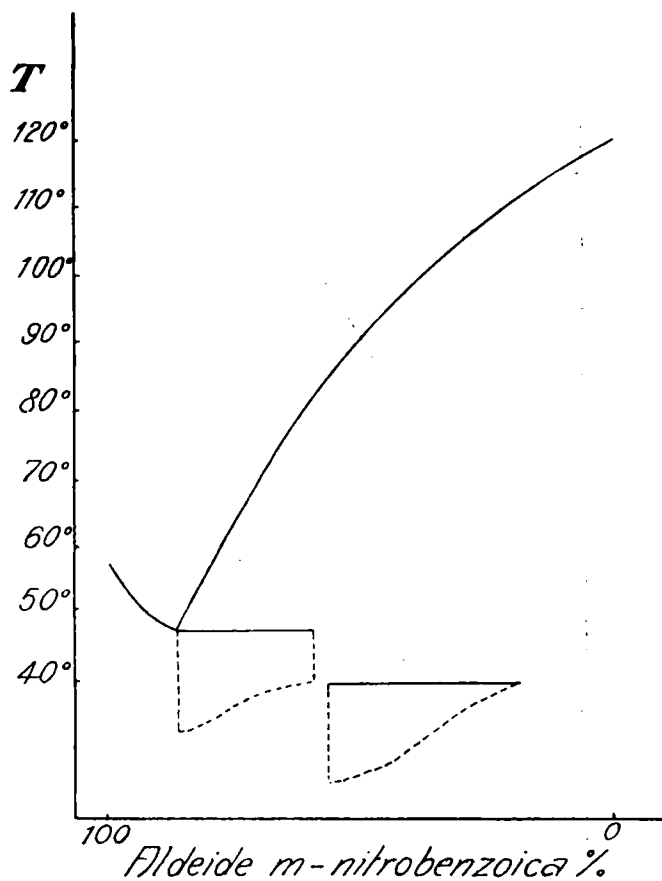



Fig. 2. — Sistema aldeide m-nitrobenzoica-acido benzoico.

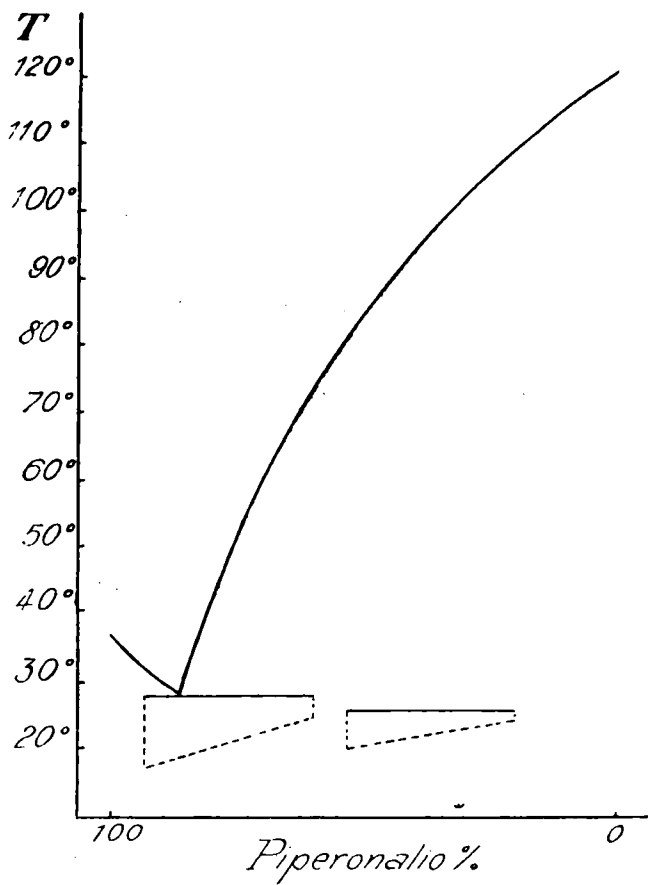



Fig. 3. — Piperonalio-acido benzoico.

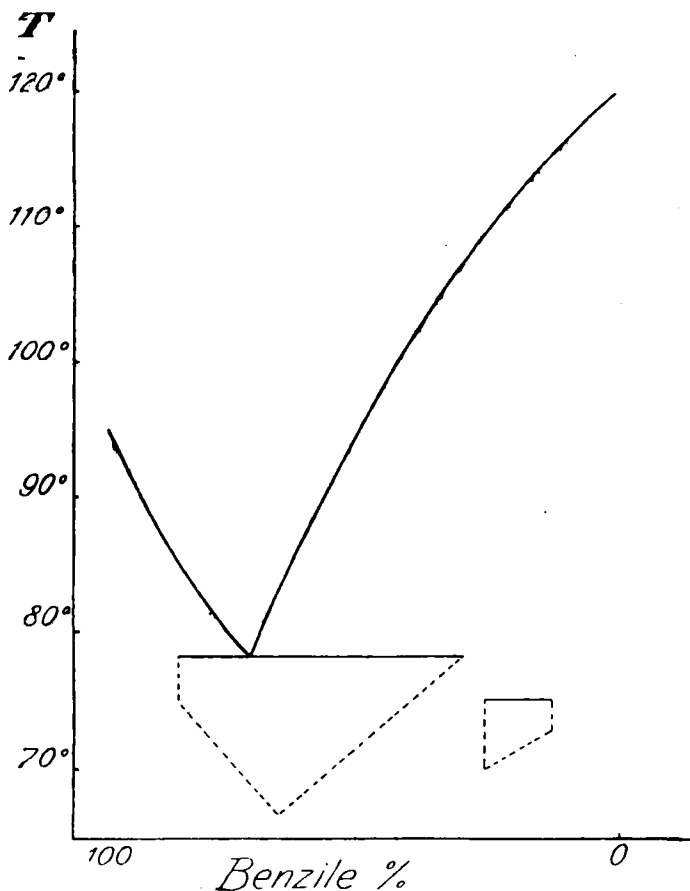



Fig. 4. — Benzile-acido benzoico

Da quanto precede resulta che nei tre sistemi la curva di cristallizzazione primaria discende regolarmente dal punto di cristallizzazione di uno dei componenti fino a raggiungere uno degli arresti per poi risalire nuovamente fino alla temperatura di cristallizzazione del secondo componente.

In tutti e tre i sistemi si rivela l'esistenza di un composto decomponibile per fusione la cui temperatura di formazione è chiaramente espressa nelle rispettive tabelle e figure precedenti.

Le temperature del primo arresto e del secondo arresto eutettico in ciascuno dei casi non sono molto distanti fra di loro ma in ogni modo tanto ciascun arresto quanto il passaggio dall'uno arresto all'altro si manifesta in maniera molto netta.

Viceversa nella curva di cristallizzazione primaria non è evidente il gomito in corrispondenza della concentrazione di formazione del composto.

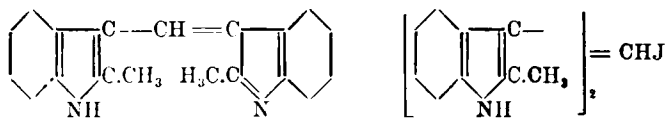
I resultati sopra esposti mostrano chiaramente che nei sistemi aldeidi-acidi organici e chetoni-acidi organici si verifica la formazione di un composto e stanno in accordo con quanto venne stabilito da Kendall e Brakeley [5] in base alle curve di viscosità eseguite sopra i sistemi acetone-acido tricloroacetico e acetone-acido acetico.

Ringrazio la signorina Luigina Cini laureanda in chimica farmaceutica che mi fu di valido aiuto nell'esecuzione di questa ricerca.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori. Aprile 1924.

ODDO Bernardo e SANNA G. — Sul diindilmetano. - Nota XI nel gruppo dell'indolo.

Si è dimostrato recentemente [1] che per azione dell'iodoformio sul magnesilcomposto dell'α.metilindolo, non si forma, come poteva prevedersi, un leucoderivato di un composto trisostituito del metano, ma la base colorata gialla, l'α.metil-α-metilindolidenmetano $C_{19}H_{16}N_2$, previa produzione di bi.(α.metilindil).iodometano [2]:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\text{—}CH=C\\C.CH_3\quad H_3C.C\\NH\qquad\qquad N\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \qquad \left[C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\text{—}\\C.CH_3\\NH\end{matrix}\right.\right]_2=CHJ$$

Ci si ripromise allora di arrivare a prodotti indolici riferibili allo esafeniletano e per esso al trifenilmetile a carbonio trivalente, sostituendo al CHJ_3 il CCl_4; e cioè attraverso composti monoclorurati trisostituiti $(R)_3CCl$, per sottrazione del loro alogeno per mezzo dello stesso

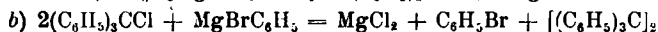
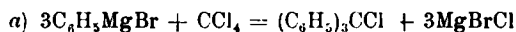
(5) Bull. 32, I, 444.

(1) *B. Oddo* e *F. Tognacchini*, Questa Gazzetta 53. I, 271 (1923). (2) Vedi pure *B. Oddo* e *R. Binaghi*, Ibid. 51, II, 330 (1921).

magnesilderivato, così come avviene nella nota reazione fra trifenilclorometano e zinco:

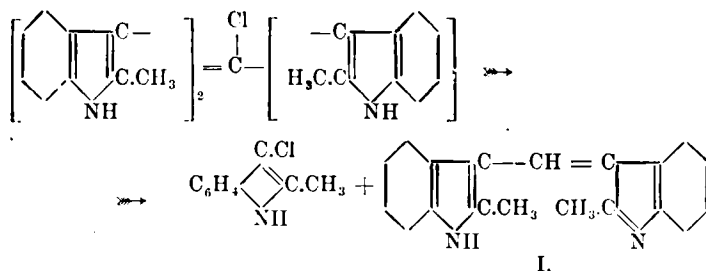
$$2(C_6H_5)_3CCl + Zn = ZnCl_2 + (C_6H_5)_3C.C.(C_6H_5)_3$$

Abbiamo constatato invece che, qualunque siano le condizioni in cui si opera (presenza di aria o di gas inerte, differenza di solventi o di rapporti stechiometrici fra sostanze reagenti), il tetracloruro di carbonio conduce agli identici prodotti bisostituiti del metano che si ottengono con l'iodoformio, fatto tanto più sorprendente in quanto che da esperienze, eseguite collateralmente col magnesilbenzolo (3), è risultato che, operando in presenza di gas inerte si forma effettivamente esafeniletano e, se in presenza di aria, anche trifenilmetilperossido, secondo gli schemi previsti:

$$a)\ 3C_6H_5MgBr + CCl_4 = (C_6H_5)_3CCl + 3MgBrCl$$
$$b)\ 2(C_6H_5)_3CCl + MgBrC_6H_5 = MgCl_2 + C_6H_5Br + [(C_6H_5)_3C]_2$$

Si potrebbe così pensare che un cumulo superiore a due nuclei indolici non sia possibile su uno stesso atomo di carbonio, e verosimilmente per una spiccata tendenza che mostrerebbero detti gruppi a passare nella forma indolidenica colorata, superiore cioè a quella analoga che mostrano, per es., gli anelli benzenoidi incolori dell'esafeniletano e trifenilmetile nel passare nella forma chinoide colorata, tendenza che poi potrebbe essere anche favorita, più o meno, dagli elementi alogenici presenti nella reazione. Nel modo più semplice allora la reazione fra magnesilindoli e CCl_4 si può ritenere che si svolga o con la formazione normale del leucoderivato trisostituito (lo riferiamo all-α.metilindolo) e successiva decomposizione nella base colorata bisostituita:

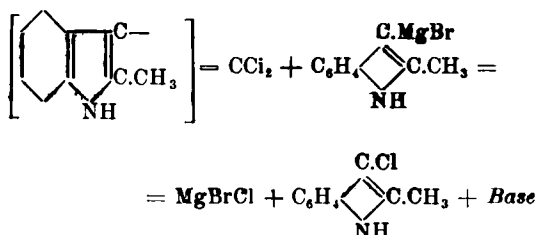
$$\left[C_6H_4 \langle {}^{C-}_{NH} \rangle C.CH_3 \right]_2 = \overset{Cl}{\underset{|}{C}} - \left[H_3C.C \langle {}^{C-}_{NH} \rangle C_6H_4 \right] \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_4 \langle {}^{C.Cl}_{NH} \rangle C.CH_3 + C_6H_4 \langle {}^{C-}_{NH} \rangle C.CH_3 \quad C{-}CH = C \langle {}^{C_6H_4}_{N} \rangle C.CH_3$$

I.

(3) *R. Ciusa*, Ibid., 53, II, 879 (1923).

o con quella di un dicloroeomposto, il quale reagendo poi con l'eccesso di magnesilderivato darebbe la stessa base:

$$\left[C_6H_4 \langle \begin{matrix} C- \\ \\ NH \end{matrix} \rangle C.CH_3 \right] = CCl_2 + C_6H_4 \langle \begin{matrix} C.MgBr \\ \\ NH \end{matrix} \rangle C.CH_3 =$$

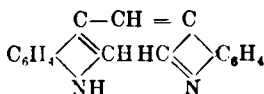
$$= MgBrCl + C_6H_4 \langle \begin{matrix} C.Cl \\ \\ NH \end{matrix} \rangle C.CH_3 + \textit{Base}$$

La reazione infatti, oltre a richiedere per tre molecole di magnesilderivato, una molecola di CCl_4, conduce anche alla formazione di composti neri, amorfi e resinosi, nei quali si trasformano facilmente gli alogeno-indoli.

Col tetracloruro di carbonio poi, più ancora che con l'iodoformio, si è potuto constatare anche la presenza di piccole quantità di prodotti chinoleici e, seguendo quanto ci è già noto sulla trasformazione dello anello indolico in quello chinoleico, si potrebbe ancora rendersi ragione della preliminare formazione dei predetti composti alogenati.

PARTE SPERIMENTALE.

1. Tetracloruro di carbonio e magnesilindolo.

α.indil-α-indolidenmetana:

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C-CH = C \\ \\ NH \qquad\quad N \end{matrix} \rangle C_6H_4 \quad (C_6H_4\langle\ \rangle CH \;\; HC \langle\ \rangle C_6H_4)$$

Su un decimo di molecola di magnesilindolo (ottenuto da gr. 6 di indolo, gr. 10,9 di bromuro di etile e gr. 2,4 di magnesio) in etere anidro, si aggiunse un quarantesimo di gr. molecola di tetracloruro di carbonio e si riscaldò per 48 ore circa a b. m., agitando sovente. Il liquido va sempre più colorandosi in rosso scuro, mentre si deposita al fondo del pallone una massa di aspetto peciosa, bruna. Terminato il riscaldamento si trattò con ghiaccio in pezzi e si abbandonò a sè fino a completa disgregazione della parte solida. Separato lo strato acquoso

da quello etereo, si filtrò per raccogliere una parte rimasta insolubile nei due solventi. Si lavò questa ripetutamente con piccole porzioni di etere, si esaurì la parte acquosa pure con etere e per ultimo eliminato il solvente si distillò in corrente di vapore. Si ottenne circa tre grammi e mezzo di indolo inalterato, che passò accompagnato da alcune gocce oleose, di marcato odore di chinolina.

La parte solida, che costituisce il prodotto principale di reazione, si mostra colorata in rosso cremisi con dei riflessi violacei; per purificarla si sciolse in alcool metilico bollente e si diluì con acqua calda. In tal modo si separa in minutissimi cristalli, fogliacei, colorati in giallo che fondono a 283-285°. È poco solubile anche in acqua bollente e da questa, per raffreddamento, precipita sotto forma di polvere amorfa; quasi insolubile nell'etere di petrolio e nel benzolo, è invece solubilissima in alcool metilico ed ancor più nell'alcool etilico e nell'acido acetico. Tutti i solventi nei quali è molto solubile vengono intensamente colorati in giallo-rosso, e si separa da essi in scagliette colorate con dei riflessi iridescenti.

L'analisi elementare, eseguita sulla sostanza essiccata a 100° fornì i seguenti risultati:

trov. %: C 83,42; H 5,12; N 11,63.
per $C_{17}H_{12}N_2$ calc. : 83,64; 4,95; 11,53.

Per riduzione con polvere di zinco della soluzione alcoolica della base colorata, si ottiene il leucoderivato, cioè il *diindilmetano*, costituito da una polvere bianca, che lasciata all'aria ingiallisce.

La soluzione alcoolica della base dà abbondanti precipitati con molte soluzioni saline e coi reattivi generali degli alcaloidi. I precipitati sono per lo più amorfi e colorati in giallo o in rosso più o meno intenso.

Con gli acidi inorganici forma dei sali generalmente cristallizzati e intensamente colorati in rosso o in bruno. Alcuni di questi sono stati da noi purificati e analizzati.

Solfato $C_{17}H_{12}N_2.H_2SO_4$. — Si prepara o acidificando il prodotto della reazione con acido solforico diluito, oppure trattando a caldo con acido solforico la base già isolata. Per raffreddamento precipita una massa cristallina che dopo 24 ore viene raccolta su filtro e lavata con acqua. Per purificarla si discioglie nell'acido acetico bollente e si lascia cristallizzare per raffreddamento. Si ottiene così in lunghi aghi rosso-rubino che si decompone parzialmente senza fondere.

trov. %: H_2SO_4 28,11.
per $C_{17}H_{12}N_2.H_2SO_4$ calc. : 28,66.

Per le ragioni già esposte nel citato lavoro di B. Oddo e F. Tognacchini, questo sale va ritenuto identico al prodotto ottenuto, qualche

tempo addietro da Ellinger e Flamand [1], facendo agire l'acido solforico sull'α.indol-aldeido a caldo, al quale però i predetti A.A. attribuiscono la formola $(C_{25}H_{17}N_3)_2.3H_2SO_4$, ritenendolo cioè come un sale di un triindilmetano.

Il solfato è quasi insolubile in alcool, acetone e benzolo, solubile in acido acetico, e più a caldo. I cristalli trattati con ammoniaca assumono un colore giallognolo e dànno la base libera. Ridotti con polvere di zinco forniscono la base incolora.

Cloridrato $C_{17}N_{12}N_2.HCl$. — Si prepara trattando la base con acido cloridrico gassoso in soluzione alcoolica fino a saturazione. Dopo lungo riposo si separa una sostanza solida che viene ricristallizzata ripetutamente dall'etere acetico in cui è un poco solubile a caldo. Si ottiene in aghi giallo-rossi che fondono a 235° dopo essersi decomposti parzialmente.

Il prodotto seccato nel vuoto all'analisi diede:

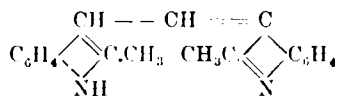
trov. %: HCl 12,78.

per $(C_{17}H_{12}N_2)HCl$ calc. : 12,99.

Aggiungendo, a poco a poco, alla soluzione alcoolica fredda della base acido nitrico diluito e freddo si ottiene un precipitato che è da ritenersi sia il nitrato. Si può avere cristallizzato in prismi rossi precipitandolo con etere dalla sua soluzione alcoolica.

2. Tetracloruro di carbonio e magnesilmetilchetolo.

α-metilindil-α-metilindolidenmetano :

```
          CH — — CH ==== C
C6H4 <  > C.CH3   CH3C <  > C6H4
          NH              N
```

Si opera come nel caso precedente, sostituendo all'indolo, il metilchetolo.

A reazione ultimata si tratta con dei pezzetti di ghiaccio fino a che la massa solida formatasi appare completamente disgregata; indi separato lo strato etereo dall'acqua si filtra il prodotto solido della reazione che è insolubile in etere, e si purifica lavandolo prima con etere etilico ed etere acetico, e poi cristallizzandolo dall'alcool metilico bollente, aggiunto di acqua calda, fino ad incipiente intorbidamento. Per raffreddamento si separa in forma di minutissimi aghi fondenti a 231-232° con decomposizione.

(1) Z. phys. Chem., 62, 276 (1909).

Ha tutte le proprietà dell'α-metilindil-α-metilindolidenmetano, che, come si è detto, uno di noi ha già ottenuto per azione dell'iodoformio sul magnesiimetilchetolo.

Una combustione eseguita sul prodotto seccato a 120° diede i risultati seguenti:

trov. %: C 83,85; H 6,15; N 10,63.

per $C_{19}H_{16}N_2$ calc. : 83,78; 5,91; 10,31.

Cogli acidi organici ed inorganici si combina per dare dei sali, di cui abbiamo ripreparato il tartrato $C_{19}H_{16}N_2.C_4H_6O_6$ ed il solfato $C_{19}H_{16}N_2.H_2SO_4$, già descritti da uno di noi nella Nota ricordata.

Per distillazione in corrente di vapore della soluzione eterea e dell'etere di lavaggio si ottiene circa un quarto del metilindolo adoperato, misto con poche gocce di un prodotto oleoso di odore pronunziato di chinolina.

Pavia. — Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della Regia Università. Aprile 1924.

FRANCESCONI L. e CIURLO A. — Comportamento dell'acetilene con l'azoto.

L'acetilene è un idrocarburo dei più interessanti perchè, dotato di una spiccata attività chimica, può generare molti composti organici. La chimica dell'acetilene è molto sviluppata: esso sostituisce l'idrogeno con i metalli e lo somma dando etano, etilene e idrocarburi petrolici; addiziona gli idracidi, gli alogeni e gli acidi ipoalogenici. Indubbiamente l'addizione dell'acqua, mediante catalizzatori, è tra le più importanti, poichè, formando aldeide acetica conduce industrialmente all'acido acetico ed all'alcool. Pure le ossidazioni potranno avere utile applicazione.

La chimica dell'acetilene assume per noi grande importanza per i suoi prodotti di condensazione, fra i quali il benzolo, che ci potranno emancipare dal catrame del carbon fossile. Qualunque studio quindi, inteso ad estendere le sue applicazioni deve interessare noi che lo possiamo produrre in grande quantità.

In questo Istituto si intrapresero ricerche sull'acetilene in varie direzioni; diamo notizia di quelle che riteniamo interessanti, cioè sul suo comportamento con l'azoto, gas caratterizzato da una certa indifferenza alle reazioni. Per i suoi rapporti con l'acetilene si ricorda che l'azoto dà con il carburo di calcio, la calciocianamide e che il Berthelot ([1]) nel 1869, con la scintilla, riuscì ad unirlo con l'acetilene e formare una notevole quantità di acido cianidrico. In seguito il Berthelot ([2]) stesso, sottoponendo alcuni miscugli gassosi all'azione dell'effluvio elettrico, ne studiò anche l'influenza sopra eguali volumi di acetilene e di azoto. Constatò che i gas si condensano per dare un composto solido amorfo ch'egli suppose, senza darne le ragioni, una diammina $C_{18}H_{18}N_2$.

Dopo Berthelot l'influenza dell'effluvio elettrico sulle reazioni fù studiata da molti altri fra i quali, degni di nota, i nostri Comanducci ([3]) e Poma ([4]), ma sull'acetilene fu ripreso solo dal Jovitschitsch ([5]), dal Losanitsch ([6]) ed infine dal Kaufmann ([7]).

Il Losanitsch concluse che l'acetilene, da solo, si condensa per dare un composto avente la caratteristica di assorbire energicamente l'ossigeno dell'aria. Ciò chiariva il fatto non spiegato dal Jovitschitsch il quale nell'analisi del prodotto di condensazione, trovava un deficit in carbonio e idrogeno che poteva raggiungere il 22 %. Kaufmann ammise trattarsi di un composto aromatico.

Noi riprendemmo questi studi non solo per vedere come l'acetilene e l'azoto si comportavano nelle varie condizioni sperimentali, cioè: sotto l'azione della luce e del calore, con e senza catalizzatori e specialmente sotto l'azione dell'effluvio elettrico; anche ma per completare gli studi del Berthelot del Losanitsch e del Kaufmann circa la genesi e la costituzione dei composti risultanti.

Prove preliminari. — L'acetilene e l'azoto in volumi eguali, in presenza di soluzione di potassa caustica, dopo 5 mesi di insolazione, diedero una piccola quantità di cianuro. D'altra parte volumi eguali di acetilene e azoto ([8]) attraverso un tubo scaldato al forno elettrico a resistenza, a 200° diedero acido cianidrico che però sopra i 350° scomparve per dar luogo invece a piccola quantità di benzolo. L'esperienza

([1]) Bull. soc. chim., **11**, 445 (1869); Ann., **150**, 60 (1869). ([2]) C. R., **126**, p. 567. ([3]) Questa Gazzetta, **40**, (a) 609. ([4]) Questa Gazzetta, **51**, (b) 58-94. ([5]) Bull. soc. chem., **4**, 1118 (1908). ([6]) Ber. **40**, 4, 4659. ([7]) Ann., **34**, 417. ([8]) L'acetilene veniva purificato durante la preparazione, attraverso ac. cromico solfato ferroso e pirogallato.

si ripetè in presenza di nickel finemente suddiviso preparato, secondo il Sabatier, calcinando al rosso scuro del nitrato di nickel e riducendo l'ossido a bassa temperatura in corrente di idrogeno. Si inviarono i gas puri nel forno scaldato a 250°; all'uscita si fecero passare in un palloncino che serviva da refrigerante e quindi in boccie di lavaggio contenenti potassa, alcool e ac. cloridrico. Le esperienze eseguite a varie temperature diedero i seguenti risultati:

A 180-200° si osservò una diminuzione di volume del gas, del 50 %, sulle pareti del tubo e nel palloncino si condensarono piccole quantità di nn liquido incoloro avente fluorescenza odore ed altri caratteri del petrolio. Il gas che usciva dal forno non conteneva acetilene, era invece miscuglio di azoto, metano ed idrogeno; nella potassa si riscontrò una piccola quantità di acido cianidrico e nella canna un forte deposito di carbonio.

Al di sopra di 250° i fatti osservati sono analoghi. Il fenomeno più interessante è il seguente: se si fanno reagire i gas a temperature fra 180°-200°, inalzando in seguito la temperatura al di sopra di 350° pur senza introdurre nel forno altro miscuglio, si osserva uno sviluppo vivace di gas, mentre si condensa il liquido fluorescente. Il gas che si svolge è formato da idrogeno e metano. Il liquido che si condensa non contiene azoto, ciò vuol dire che a bassa temperatura, come avviene col rame che dà il cuprene [9] e come del resto è stato osservato anche per il nickel, si forma un composto il quale rimane assorbito dal catalizzatore e che a temperatura più elevata si decompone.

Come si può rilevare, in questi tentativi non si è avuta una notevole reazione fra acetilene ed azoto a causa della decomponibilità del primo. Al fine di facilitarla, essendo l'acetilene composto endotermico e quindi stabile ad alte temperature, si pensò di utilizzare l'azione dell'effluvio elettrico, in un certo senso a queste corrispondente, tanto più che recentemente lo Strutt ed il Trautz [10] osservarono la trasformazione dell'azoto, con l'effluvio, in una modificazione attiva.

Azione della scarica elettrica oscura. Azofulvene.

Il miscuglio gassoso risultava nelle prime esperienze di volumi eguali dei due gas e nelle ulteriori, poichè la maggior parte dell'azoto sfuggiva inalterato, del 20 % di azoto e del 80 % di acetilene. Veniva, come al solito, purificato e si introduceva umido in un ozonizzatore. Per

[9] Compt. Rend., **128**, 173; **130**. 250. [10] Z. El. Chem., **25**, 297 (1919).

questa esperienza ci servì l'ozonizzatore del Bertbelot e un rocchetto Rumkorff di media potenza. I gas che uscivano si facevano passare in un palloncino raffreddato per fermare eventualmente i composti liquidi, poi su potassa caustica per l'acido cianidrico.

Dopo circa mezz'ora si deposita sulle pareti delle due armature una sostanza gialla e nelle bocce di lavaggio si constata la presenza dell'acido cianidrico. Nel palloncino non si condensa nulla.

Dopo due o tre giorni di funzionamento si ottiene qualche grammo di sostanza solida, imbevuta di poco liquido giallognolo che via via si solidifica, fortemente aderente alle pareti che però, bagnandola con acqua calda intorno a 60°, si riesce a staccarla e raccoglierla su filtro a pressione. Si essicca poi nel vuoto su cloruro di calcio.

Proprietà. — La sostanza è azotata, ha odore forte aromatico, si presenta in laminette giallo rossastre che al microscopio mostrano riflessi metallici dorati. È insolubile nell'acqua e nei comuni solventi organici, etere, etere acetico, benzolo, ligroina, cloroformio. Pochissimo solubile in alcool ed in acido acetico. Insolubile in acido cloridrico e solforico diluiti e negli alcali. Non fonde ma si decompone violentemente se si riscalda sopra i 210°. Riscaldata in tubetto chiuso con potassa solida svolge vapori dall'odore di base ricordanti la nicotina.

L'acido nitrico fumante, anche a freddo, la decompone e la accende; Losanitsch [11] non osservò questo fatto nel prodotto di condensazione dell'acetilene.

All'aria, come le analoghe sostanze di Losanitsch, aumenta di peso. L'aumento è rapido nei primi giorni, poi più lento; termina dopo trenta o quaranta giorni. Tre campioni aumentarono del 20,89 %, 22 % e del 19,5 %, valori che però non dànno l'aumento totale essendo tutti in difetto causa l'errore derivante dalla prima pesata della sostanza o ancora umida o in parte ossidata. All'elettrometro si mostra notevolmente *attiva* scaricandolo, fatto dovuto alla sua ossidazione spontanea.

La sostanza ossidata è più oscura ed opaca; al microscopio mostra riflessi metallici. Non possiede più l'odore della sostanza primitiva. Si decompone con violenza tra 230-235°, l'acido nitrico fumante la decompone ma non l'accende. Anch'essa è praticamente insolubile nei comuni solventi organici e nell'acqua.

Analisi. — 1) Sostanza seccata nel vuoto su cloruro di calcio e che aveva assorbito una quantità minima di ossigeno:

C % 80,4; H % 7,6; N % 3,5; O % 8,5.

[11] Ber, **40**, 1, 4660.

2) Due campioni seccati nel vuoto su cloruro di calcio e che avevano assorbito in apparenza il 17,28 % e il 22 % di ossigeno:

1) C % 67,07; H % 6,37; N % 2,84; O % 2372.
2) C % 66,49; H % 6,22; N % 1,40; O % 25,89.

Si nota: il rapporto fra carbonio e idrogeno resta costante e precisamente C : H = 10,5; vuol dire che nella sostanza vi è un eccesso di idrogeno rispetto al carbonio in confronto dell'acetilene. Non essendovi eliminazione di carbonio, si deve ammettere che alla reazione prendano parte gli elementi dell'acqua trasportata dai gas umidi. Infatti togliendo dall'idrogeno trovato quello in eccesso nel rapporto 12 : 1 e la quantità corrispondente di ossigeno dalla prima analisi si ha:

C % = 80,4	H % = 0,9	N % = 3,5
	(H^2O)	
H % = 6,7	O % = 7,2	O % ass. = 1,3

La piccola quantità di ossigeno 1,3 rappresenterebbe l'assorbimento inevitabile nell'estrazione ed essiccamento della sostanza.

Per un esame del comportamento chimico e al fine di ottenere dei prodotti cristallizzabili, si fecero reagire gli alogeni:

Cloro gassoso viene assorbito dalla sostanza preparata di recente. Si raggiunge il peso costante dopo circa venti giorni; cloro assorbito 32,44 %. Il prodotto è una polvere verde giallastra, al microscopio in lamelle con riflessi metallici.

Si decompone con violenza a 200°.

Bromo. — La sostanza ne assorbe il 90,5 % in fine svolge acido bromidrico. Si ha un composto di colore marrone scuro, al microscopio in lamelle a riflessi metallici. Anch'esso è insolubile nei solventi; si decompone con violenza sopra i 200°.

Jodio. — In soluzione alcoolica, riscaldando a bagno maria a ricadere per più giorni, dà una polvere nerastra; al microscopio lamelle giallo dorate a riflessi metallici. Pochissimo solubile nell'alcool ed insolubile negli altri solventi. Si decompone sopra i 260°.

I tre prodotti alogenati sono poco stabili ed eliminano lentamente l'alogeno cedendolo alla salda d'amido jodurata. Più stabile è il cloro derivato, meno lo jodo derivato. Contengono, ancora, sebbene in più piccola quantità, l'azoto.

L'acido nitrico fumante accende la sostanza non ossidata, l'acido nitrico ordinario invece a caldo la scioglie lentamente. Se si evapora poi, a b. m., la soluzione, si precipita con acqua e si cristallizza poi dall'alcool, si hanno pochi aghi gialli difficilmente separabili dalla parte resinosa, solubilissimi in alcool, etere, etere acetico, acqua calda, cloroformio. P. f. 230°.

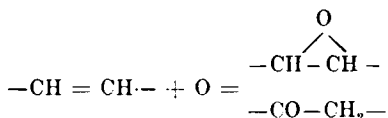
Da un grammo si sono ottenuti pochi centigrammi di prodotto cristallino probabilmente di decomposizione profonda della sostanza.

L'ipoazotite, si fece reagire in tubo chiuso a temperatura ordinaria. Si osservò la trasformazione dell'ipoazotite in anidride nitrosa e si constatò che la sostanza aumenta di peso circa del 40 %. Il prodotto è solo in parte solubile in alcool, etere, etere acetico, acqua calda. La parte solubile in alcool cristallizza in aghi gialli (p. f. 230°) simili a quelli ottenuti con acido nitrico. La parte insolubile assomiglia alla sostanza ossidata ma contiene una quantità maggiore di azoto. Se si fà bollire a lungo con acido cloridrico diluito si decompone mentre la soluzione acquista la proprietà di ridurre il liquido di Felhing, come se contenesse l'idrossilammina; ciò farebbe credere che per l'azione dell'ipoazotite sul prodotto azotato si formi una specie di nitrosato, come dai terpeni.

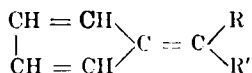
L'acido acetico glaciale, a ricadere per qualche ora, scioglie alquanto la sostanza. Filtrando rimane una sostanza bruna e il liquido colorato in rosso scuro distillato a pressione ridotta dà un prodotto pecioso azotato, che si ha pure precipitando per aggiunta di etere od acqua. La parte solubile è pure azotata e la sua solubilità sembra diminuire sempre più col progredire del trattamento.

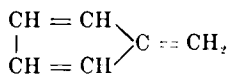
Costituzione chimica. — In conclusione la proprietà più saliente del composto è di assorbire, con grande facilità, l'ossigeno, gli alogeni e l'ipoazotite. Kaufmann ([12]) dalla condensazione dell'acetilene otteneva un composto simile al nostro che dava prodotti di ossidazione, secondo esso, del tipo di ossido di etilene o di chetone:

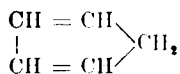
([12]) Ann. **417**, 34.

$$-CH = CH- + O = \begin{matrix} \overset{O}{\overbrace{-CH - CH-}} \\ -CO-CH_2- \end{matrix}$$

ed ammetteva pure che questo fosse un derivato della serie aromatica. Riguardo alla costituzione del nostro prodotto non c'era che l'ipotesi del Berthelot, nè si conosceva un derivato che potesse darne un indizio perchè i prodotti di decomposizione, metano, ac. carbonico, acetone ecc. che il Berthelot aveva ottenuto per combustione violenta con CaO, non avevano alcuna importanza e la decomponibilità e insolubilità dei suoi derivati rende, d'altra parte, molto difficile lo studio, sicchè per fare un'ipotesi sulla sua struttura dobbiamo fondarci sulle sue proprietà principali.

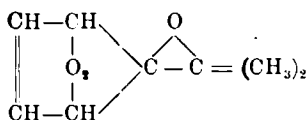
Il metodo della sintesi e la sua avidità per l'ossigeno e per gli alogeni fa pensare ad una categoria di composti organici: ai *fulveni* i quali hanno la formula generale:

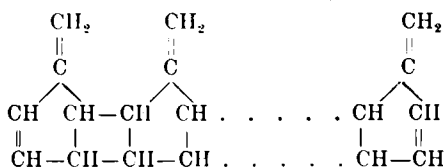
$$\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix} \!\!>\! C = C \!<\!\! \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$$

e derivano tutti dal termine ipotetico più semplice:

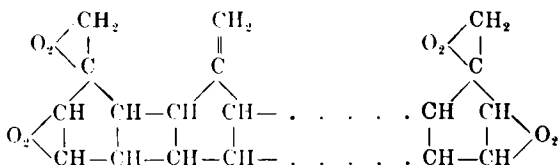
$$\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix} \!\!>\! C = CH_2$$

(polimero dell'acetilene) e si ottengono per condensazione dei chetoni con il ciclo-pentadiene:

$$\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix} \!\!>\! CH_2$$

Il *fulvene* per noi sarebbe il *prodotto primo* di condensazione dell'acetilene con l'effluvio.

L'auto ossidazione di questi idrocarburi non saturi fu studiata da C. Engler e Frankenstein [13]. Il prodotto di ossidazione ottenuto, per es., dal dimetilfulvene è ritenuto da essi un dipercssido:

```
CH—CH\        O
||  |  \     / \
|| O2   >C — C = (CH3)2
||  |  /
CH—CH/
```

Ora viene fatto di pensare che il composto da noi ottenuto sia analogo a questi, cioè che la parte fondamentale possa essere costituita da un *polimero* del fulvene semplice:

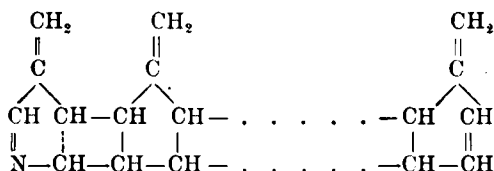
```
  CH2       CH2                CH2
  ||        ||                 ||
  C         C                  C
 / \       / \                / \
CH  CH—CH   CH . . . . . CH   CH
||  |    |  |            |    ||
CH—CH—CH—CH  . . . . .   CH—CH
```

ed il composto ossidato abbia la formula:

```
    CH2       CH2              CH2
O2<  |        ||           O2<  |
    C         C                C
   / \       / \              / \
  CH  CH—CH   CH— . . . . . CH   CH
O2<  |   |   |   |          |    |  >O2
  CH—CH—CH—CH— . . . . .    CH—CH
```

A questo punto ci si presenta una domanda: in quale condizione si trova l'azoto nella molecola?

Il Berthelot, come già si disse, supponeva il composto una diammina; ciò non ci sembra probabile poichè la sostanza non manifesta spiccate proprietà basiche e rileviamo d'altra parte che non le si è riscontrata la reazione dell'isonitrile. Un'altra ipotesi può farsi: dal momento che nella reazione si forma notevole quantità di acido cianidrico può essere che nella molecola del composto, dei =CH— siano sostituiti da atomi di

(13) Ber, 34, 2933.

azoto =N— equivalenti e quindi il composto azotato abbia per esempio la formula:

```
CH2        CH2                     CH2
||         ||                      ||
C          C                       C
/ \        / \                     / \
CH  CH—CH   CH— . . . . . . —CH   CH
||  |    |    |              |    ||
N—CH—CH—CH — . . . . . —CH—CH
```

Però dalle analisi elementari si rileva che, mentre il rapporto tra carbonio e idrogeno resta costante in tutti i campioni variamente ossidati, il rapporto tra carbonio e azoto, idrogeno e azoto varia continuamente e cioè si constata una quantità maggiore di azoto nella sostanza meno ossidata, e minore nella più ossidata, pur tenendo conto della diminuzione normale derivante dall'assorbimento di ossigeno.

L'analisi della sostanza che ha assorbito poco ossigeno ha dato:

C % 80,4 ; H % 7,6 ; N % 3,5 ; O % 8,5

In base a ciò si calcola che la sostanza dopo assorbito, apparentemente, il 22 % in peso di ossigeno dovrebbe avere la composizione

C % 65,90; H % 6,22; N % 2,86; O % 25,02

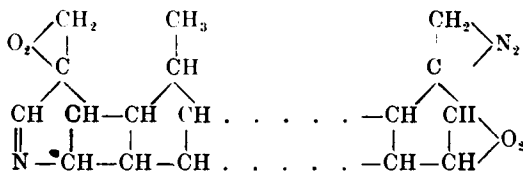
mentre invece l'analisi ha dato:

C % 66,5 ; H % 6,2 ; N % 1,4 ; O % 25,9

ossia l'1,46 % in meno di azoto.

Questo fatto esclude che l'azoto *sia tutto* al posto di =CH— giacchè se così fosse dovrebbe conservare rapporto costante con C ed H. La diminuzione di tale rapporto, nella sostanza ossidata, si può spiegare supponendo che nell'elettrizzatore si formi un prodotto di condensazione dell'acetilene e dell'acido cianidrico (analogo a quello ottenuto dal Losanitsch e dal Kaufmann) e quindi l'azoto cianidrico prenda esso pure parte alla reazione ma che poi, questo prodotto di condensazione trovandosi in presenza di *azoto chimicamente attivo* lo assorba come fa dell'ossigeno. Questo azoto attaccato labilmente alla molecola viene, con probabilità, *scacciato in seguito dall'ossigeno.* Quindi secondo questa ipotesi, tenendo

anche conto della sua formazione in presenza di umidità, la formula del composto sarebbe:

```
   ,CH₂        CH₃              CH₂\
O₂<  |          |                ¦  >N₂
   \ C          CH               C  /
    / \        / \              / \
CH   CH—CH   CH . . . . . —CH   CH\
||   |    |   |              |   |  >O₂
N —CH—CH —CH  . . . . . —CH—CH/
```

cioè l'azoto parte verrebbe a costituire dei nuclei a tipo *azolico* e parte si sommerebbe ai doppi legami.

Tale ipotesi richiedeva però una conferma, per cui si fecero varie esperienze:

1. Preparata una certa quantità di sostanza azotata e scacciato dall'ozonizzatore il miscuglio di azoto e acetilene vi si è introdotto dell'ossigeno e si è messo in funzione l'apparecchio per vedere se l'ozono avesse spostato l'azoto più rapidamente e totalmente dell'ossigeno ordinario; si trovò invece che la sostanza viene distrutta per lenta ossidazione.

Essendo l'ozono nascente troppo attive, si è fatto pervenire sulla sostanza l'ozono già formato. In quest'ultimo caso non si ebbe combustione ma una ossidazione rapida che portò ad una notevole diminuzione dell'azoto nella sostanza stessa. Per maggiore conferma si eseguì un'esperienza in senso inverso: si formò, col solito metodo, il prodotto di condensazione dell'acetilene, quello preparato dal Losanitsch, che ha l'identico aspetto ed anche l'odore della sostanza preparata in presenza di azoto. Sopra tale acetilene condensata e deposta sulle pareti dello ozonizzatore si fece poi reagire l'azoto puro e secco attivato dall'efflusvio elettrico. Dopo poche ore si constatò in modo indubbio *la presenza di notevole quantità di azoto nella sostanza.*

Quindi dall'acetilene e azoto, per azione dell'effluvio elettrico, si otterrebbe un composto avente costituzione fulvenica, il quale contiene dell'azoto come parte integrante della molecola. Questo composto avrebbe però la facoltà non comune di assorbirlo in quantità notevole e sotto altra forma quando si trova nella modificazione attiva. Il composto azotato potrebbe essere chiamato azofulvene perazotato. Tale azofulveno in presenza di ossigeno lo assorbirebbe, come fanno i fulveni, sostituendolo infine a parte del suo azoto, trasformandosi in un *azofulvene perossidato.*

Un composto simile al precedente, per le proprietà fisiche e la composizione chimica, abbiamo anche ottenuto facendo agire l'effluvio su una corrente di acetilene ed ammoniaca gassosa, in pari tempo si

notava sviluppo di idrogeno ed idrocarburi. La reazione è assai complessa, chè si originano dalle sostanze basiche.

Ci riserviamo di continuare lo studio per *accertare* questa singolare introduzione dell'azoto nelle sostanze organiche, estendendolo particolarmente ai fulveni sintetici, ai terpeni, e in generale ai composti con doppi legami ed a quelli avidi di ossigeno. Alcuni saggi preliminari fatti sul benzene e sul limonene ci hanno dato risultati positivi.

Nella reazione con l'etilene il fenomeno interessante della formazione di acido cianidrico e la successiva sua condensazione con l'etilene, orientò le nostre ricerche verso un'altra direzione. I risultati di tali esperienze sono già stati pubblicati ([14]). A tal proposito ricordiamo ancora che il Comanducci ([15]) ottenne l'addizione dell'acido cianidrico con l'acetilene a nitrile succinico facendoli reagire in soluzione acquosa, ma la nostra reazione avviene in condizioni totalmente diverse costituendo un metodo generale di sintesi, con l'effluvio elettrico, dei nitrili e degli isomeri. Poichè nella nostra nota preliminare ciò era stato detto, riteniamo inutile ed ingiusto l'appunto fattoci sul « Giornale di Chimica Applicata » del settembre u. s. ([16]).

Genova. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Maggio 1924.

TOGNAZZI V. — Calconi e idrocalconi.

Con questo titolo furono pubblicate dal 1911 al 1914 cinque Note ([1]) nelle quali il prof. Bargellini con alcuni suoi allievi descrisse un elegante metodo che permette di trasformare comodamente e quantitativamente i calconi in idrocalconi. L'idrogeno molecolare in presenza di nero di platino o di palladio si addiziona al doppio legame del gruppo —CO—CH=CH— contenuto nei calconi, mentre con i calconi che furono allora sperimentati non potè mai esser notata una idrogenazione del gruppo —CO—. Nei primi idrocalconi preparati con questo metodo fu anzi dimostrata sperimentalmente (con la preparazione dei semicarbazoni) la presenza del gruppo carbonilico inalterato.

Simili idrogenazioni catalitiche furono eseguite anche da altri chimici con resultati identici.

([14]) Questa Gazzetta, **53**, 327 (1923). ([15]) Rend. Soc. Ch. **9**, **I**, 7 (1911). ([16]) *A. Piutti*, G. chim. ind. applicata, **5**, 9 451.

([1]) Questa Gazzetta, **41**, (2), 135 (1911); 42, (2), 417 (1912); **42**, (2), 427 (1912); **44**, (2), 25 (1914); **44**, (2), 121 (1914).

H. Franck ([2]) il quale non conosceva probabilmente i lavori precedenti di Bargellini, descrisse la trasformazione della naringenina (2'-4'-6'-4-tetra-ossi-calcone) in floretina (2'-4'-6'-4-tetra-ossi-idrocalcone) trasformazione che egli eseguì con idrogeno molecolare in presenza di cloruro palladoso in soluzione alcoolica.

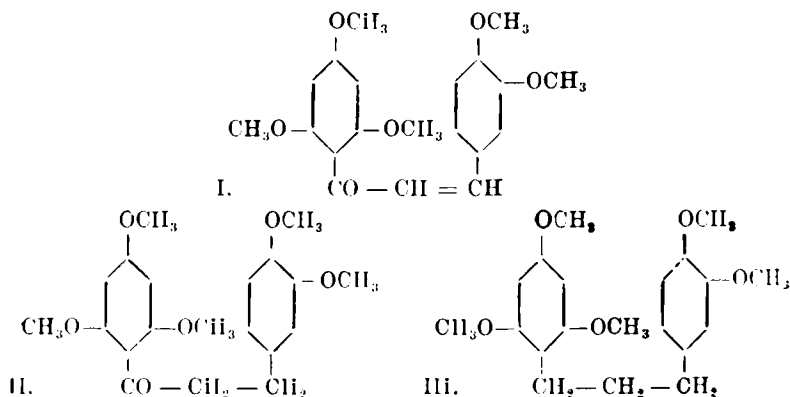
Pfeiffer e Grimmer ([3]) sottoposero all'idrogenazione in presenza di nero di platino diversi composti fra i quali un calcone, l'anisal-aceto-naftolo, trascurando anch'essi di citare le altre simili idrogenazioni di calconi che prima di loro erano state eseguite. Pfeiffer e Grimmer mostrarono in questa Nota che, mentre i cromoni vengono facilmente trasformati in cromanoni con idrogeno molecolare in presenza di nero di platino, i cromoni β sostituiti e fra questi i flavoni, nelle identiche condizioni non vengono idrogenati: confermarono così con questa esperienza quanto Bargellini e Monti ([4]) avevano prima osservato sperimentando con diversi flavoni.

Anche Crabtree e Robinson ([5]) idrogenarono diversi calconi in presenza di nero di palladio e fra questi anche alcuni che erano già stati studiati da Bargellini.

Recentemente Freudenberg ([6]) ha avuto occasione di osservare che, idrogenando in presenza di nero di platino il 2'-4'-6'-3-4-penta-metossi-calcone (I) in soluzione acetica, non vengono assorbiti soltanto due atomi di idrogeno e non si forma l'idrocalcone (II) ma la idrogenazione procede oltre fino alla sostituzione dell'ossigeno del carbonile con formazione di 2'-4'-6'-3-4-pentametossi-difenilpropano (III):

I. $(CH_3O)_3C_6H_2-CO-CH=CH-C_6H_3(OCH_3)_2$

II. $(CH_3O)_3C_6H_2-CO-CH_2-CH_2-C_6H_3(OCH_3)_2$

III. $(CH_3O)_3C_6H_2-CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_3(OCH_3)_2$

([2]) Chem. Zentr. (2), 253 (1914). ([3]) Ber. **50**, 911 (1917). ([4]) Questa Gazzetta. **45**, (1), 61 (1915). ([5]) J. Chem. Soc. **113**, 859 (1918); **121**, 1033 (1922). ([6]) Ber. **53**, 1426 (1920); **56**, 2127 (1923).

In modo analogo si comporta il 2'-etossi-4'-6'-3-4-tetrametossi-calcone.

I due casi osservati da Freudenberg sono gli unici casi che per ora si conoscano in cui anche il —CO dei calconi viene idrogenato e trasformato in $—CH_2$. Se si pensa che il 2'-ossi-4'-6'-3-4-tetrametossi-calcone, come osservò lo stesso Freudenberg, assorbe soltanto due atomi di idrogeno per formare l'idrocalcone e che anche altri composti contenenti il radicale della floroglucina (per es. la naringenina di Franck e gli eteri della naringenina di Bargellini) si comportano tutti normalmente nelle idrogenazioni in presenza di nero di platino o di palladio, questo modo diverso di comportarsi dei calconi descritti da Freudenberg non è probabilmente da attribuirsi alla presenza del nucleo della floroglucina nella molecola.

Forse ha una grande influenza in queste idrogenazioni il solvente che si impiega: anche Willstätter e Hatt ([7]) avevano osservato che le idrogenazioni catalitiche in soluzione acetica avvengono molto più facilmente.

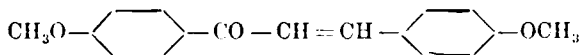
Descriverò in questa Nota l'idrogenazione di alcuni calconi i quali, in presenza di nero di platino, addizionano tutti la quantità di idrogeno calcolata per H_2 e si trasformano in idrocalconi.

Soltanto il fural-2 4-5-trimetossi-acetofenone sembra che assorba una quantità maggiore di idrogeno, ma siccome il prodotto della reazione è resinoso e difficile a purificare, non posso per ora decidere se ha veramente assorbito due o più atomi di idrogeno.

Anche altri composti, analoghi ai calconi, che ho cominciati a studiare (per es. il dipiperonal-acetone ecc.) sembra che in presenza di nero di platino assorbano più idrogeno di quello che è richiesto dai doppi legami presenti. Ma su questi composti e su questa questione mi riserbo di riferire in una prossima Nota.

PARTE SPERIMENTALE.

1. 4-4'-dimetossi-calcone.

$$CH_3O-C_6H_4-CO-CH=CH-C_6H_4-OCH_3$$

Ottenni questo calcone condensando l'aldeide anisica (gr. 5) col para-metossi-acetofenone (gr. 5) che era stato preparato per azione del

([7]) Ber. **45**, 1471 (1912).

cloruro di acetile sull'anisolo, disciolti nel solfuro di carbonio, in presenza di cloruro di alluminio [8].

Aggiungendo una soluzione di gr. 5 di idrato sodico in 5 c. c. di acqua alla soluzione alcoolica delle due sostanze, il liquido acquista subito colore giallo e dopo poco cominciauo a separarsi goccie oleose.

Agitando la miscela, il prodotto di condensazione si solidifica e si deposita in granuli gialli-chiari. Si filtra, si lava con acido cloridrico diluito e si fa cristallizzare dall'alcool metilico bollente.

Per raffreddamento si deposita il calcone ben cristallizzato in aghetti gialli fusibili a 100-102°.

La sostanza dette all'analisi i seguenti resultati:

trov. %: C 76,04 ; H 6,01.

per $C_{17}H_{16}O_3$ calc. : 76,1 6,0.

La sostanza è insolubile nell'acqua; si scioglie nell'alcool, nell'acido acetico e nei comuni solventi organici. Nell'acido solforico conc. si scioglie con intensa colorazione rossa.

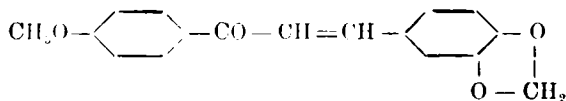
Riduzione con idrogeno e nero di platino. — Sciogliendo il calcone nell'alcool, aggiungendo alla soluzione un po' di nero di platino e facendo agire l'idrogeno, il colore giallo del calcone diminuisce e infine sparisce di mano in mano che l'idrogeno viene assorbito. Dopo aver fatto distillare l'alcool, rimane un residuo oleoso (*4-4'-dimetossi-idrocalcone*) che soltanto dopo alcuni mesi di permanenza in un essiccatore si solidifica in una massa cristallina bianca, fusibile a 29-31°.

All'analisi dette i seguenti resultati:

trov. %: C 75,68; H 6,80.

per $C_{17}H_{18}O_3$ calc. : 75,60 6,60.

II. 4'-metossi-3-4-metilendiossi-calcone.

$$CH_3O-C_6H_4-CO-CH{=}CH-C_6H_3\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!\!>CH_2$$

Fu preparato, come il precedente calcone, sciogliendo gr. 5 di parametossi-acetofenone e gr. 5 di piperonalio in 30 cc. di alcool e aggiungendo una soluzione acquosa conc. di gr. 5 di idrato sodico. Dal

(8) Ber. 23. 1201 (1890).

liquido, che diviene subito di colore giallo, si separa dopo poco il prodotto della reazione solido di color giallo chiaro. Si filtra, si lava con acido cloridrico diluito e si fa cristallizzare. Nell'alcool anche bollente si scioglie poco e si deposita per raffreddamento in scagliette cristalline di color giallo chiaro. Fonde a 128-130°, come avevano osservato anche Scholtz e W. Meyer ([9]) che avevano avuto occasione di preparare questo composto.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

trov. %: C 72,50; H 5,15.

per $C_{17}H_{14}O_4$ calc. : 72,3 4,9.

Riduzione con idrogeno e nero di platino. — La sostanza sciolta in molto alcool caldo assorbe rapidamente idrogeno in presenza di nero di platino.

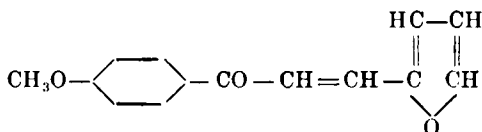
Quando la soluzione è decolorata, si separa per filtrazione il nero di platino e si fa distillare l'alcool. Rimane un residuo oleoso che, dopo alcuni giorni di permanenza in un essiccatore, diviene solido. Il prodotto ottenuto (*4'-metossi-3-4-metilendiossi-idrocalcone*) è molto solubile in alcool, benzolo, cloroformio ecc. Si può far cristallizzare sciogliendolo nella ligroina bollente e facendo svaporare lentamente la soluzione. Si ottiene così un prodotto bianco cristallino che fonde a 56-58°.

All'analisi dette i seguenti resultati:

trov. %: C 71,64; H 5,52.

per $C_{17}H_{16}O_4$ calc. : 71,80 5,60

III. **Fural-para-metossi-acetofenone.**

```
                                      HC—CH
                                      ||  ||
CH3O—<      >— CO — CH=CH — C   CH
                                       \ /
                                        O
```

Facendo agire una soluzione conc. di idrato sodico sopra una soluzione alcoolica di gr. 2 di para-metossi-acetofenone e gr. 1,3 di furfurolo, si deposita il prodotto di condensazione giallo che si filtra e si lava con acido cloridrico diluito. Cristallizza dall'alcool bollente in cristallini di color giallo chiaro fusibili a 79-81°.

([9]) Ber. **43**, 1866 (1910).

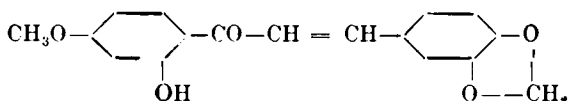
All'analisi dette i seguenti resultati:

trov. %: C 73,73; H 5,31.

per $C_{14}H_{12}O_3$ calc. : 73,70 5,30

Riduzione con idrogeno e nero di platino. — Per azione dell'idrogeno in presenza di nero di platino, la soluzione alcoolica gialla si decolora; distillando l'alcool si ottiene un residuo oleoso che neppure dopo lungo tempo si solidifica; non ho potuto purificarlo e non l'ho analizzato.

IV. 2'-ossi-4'-metossi-3-4-metilendiossi-calcone.

$$CH_3O-C_6H_3(OH)-CO-CH=CH-C_6H_3\langle {O \atop O} \rangle CH_2$$

Questo calcone fu preparato, come i precedenti, condensando in soluzione alcoolica gr. 5 di peonolo (2-ossi-4-metossi-acetofenone) con gr. 4 di piperonalio in presenza di soluzione conc. di idrato sodico. Il prodotto della reazione cristallizza dall'alcool in aghetti gialli fusibili a 148°, come era stato indicato da Emilewicz e v. Kostanecki [10] che l'avevano preparato per la prima volta.

Riduzione con idrogeno e nero di platino. — La soluzione alcoolica gialla si decolora rapidamente quando vi si fa agire l'idrogeno in presenza di nero di platino. Facendo distillare l'alcool, rimane un residuo incoloro che si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool bollente. Si ottiene così il *2'-ossi-4'-metossi-3-4-metilendiossi-idrocalcone* in aghetti bianchi fusibili a 85-87°.

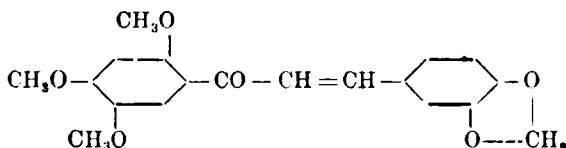
Dette all'analisi i seguenti resultati:

trov. %: C 68,16; H 5,16.

per $C_{17}H_{16}O_5$ calc. : 68,0 5,3.

[10] Ber. 32, 313 (1899).

V. 2'-4'-5'-trimetossi-3-4-metilendiossi-calcone.

$$
\begin{array}{l}
\qquad CH_3O \\
CH_3O-\langle\;\;\rangle-CO-CH=CH-\langle\;\;\rangle-O \\
\qquad CH_3O \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O---CH_2
\end{array}
$$

Fu preparato secondo le indicazioni di Bargellini e Avrutin ([11]) per condensazione del plperonalio col 2 4-5 trimetossi-acetofenone. Cristallizza dall'alcool bollente in laminette gialle fusibili a 186-188°, cioè qualche grado sopra a quello che era stato prima osservato.

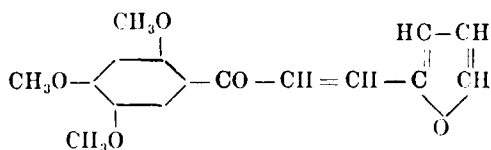
Riduzione con idrogeno e nero di platino. — Questo calcone fu ridotto, come i precedenti, mescolando la sua soluzione alcoolica con nero di platino e facendovi agire l'idrogeno. Quando la soluzione si è decolorata, si separa per filtrazione il nero di platino e si fa distillare l'alcool.

Il residuo si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool caldo. Si ottiene così il *2' 4'-5'-trimetossi 3 4 metilendiossi idrocalcone* in aghetti bianchi fusibili a 131-133°.

All'analisi dette i seguenti resultati:

		C	H
	trov. °/o :	66,27 ;	5,84.
per $C_{19}H_{20}O_6$	calc. :	66,29	5,86.

VI. Faral-2-4-5-trimetossi-acetofenone.

$$
\begin{array}{l}
\qquad CH_3O \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad HC-CH \\
CH_3O-\langle\;\;\rangle-CO-CH=CH-C \quad CH \\
\qquad CH_3O \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O
\end{array}
$$

Gr. 5 di furfurolo e gr. 10 di 2-4-5-trimetossi-acetofenone furono sciolti in alcool: aggiungendo una soluzione conc. di idrato sodico si ha subito colorazione gialla e si deposita dopo poco il prodotto di con-

([11]) Questa Gazzetta, 40. (2), 347 (1910).

densazione allo stato solido. Si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool bollente.

Si ha così in aghetti gialli fusibili a 116-118°.

La sostanza, seccata a 100°, dette all'analisi i seguenti resultati:

trov. %: C 66,66; H 5,50.

per $C_{16}H_{16}O_{5}$ calc. : 66,66 5,55.

Riduzione con idrogeno e nero di platino. — L'idrogeno viene facilmente assorbito e la soluzione alcoolica gialla si decolora. Facendo distillare l'alcool, si ha un residuo oleoso che dopo tre mesi di permanenza in un essiccatore si solidifica in una massa cristallina incolora fusibile a circa 80°.

Non mi è riuscito di purificarlo e non l'ho perciò analizzato.

Ringrazio il prof. Bargellini che mi ha guidato nella esecuzione di queste ricerche e son grato anche al dott. G. Monteverde che è stato mio collaboratore per alcune delle esperienze descritte in questa Nota.

Siena. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Aprile 1924.

LEVI G. R. — Il reticolo cristallino dell'ossido manganoso.

Era noto dalle misure cristallografiche che l'ossido manganoso (manganosite minerale) è cubico ([1]).

La struttura del reticolo relativo non era però stata studiata finora coi raggi X con nessuno dei metodi possibili. Nel presente lavoro vengono riferiti i risultati ottenuti usando il metodo delle polveri (Debye e Scherrer, Hull).

Il dispositivo sperimentale usato è stato da me descritto ampiamente altrove; sostanzialmente esso è quello descritto da Scherrer nel supplemento al Zsigmondy Kolloidchemie (1922) p. 387; fu cioè impiegato il tubo consigliato da Rausch v. Traubenberg ([2]) alimentato con 2,5 milliampère per otto ore di esposizione fotografica ed usando un anticatodo di rame puro.

([1]) *A. de Schulten*, Compt. Rend., **105**, 1265 (1887); *Blomstrand*, Ber., **8**, 130 (1875); *Sjögren*, Ber., **12**, 1723 (1879). ([2]) Phys. Zeit., **18**, 211 (1917).

Furono eseguite quattro fotografie tutte su preparati di 1,5 mm. di diametro usando rispettivamente ossido manganoso purissimo Kahlbaum, ossido come sopra riscaldato in corrente di azoto, ossido come sopra fuso in forno Tammann ed infine manganosite di Franklin (Stati Uniti) fornita dal prof. E. Artini.

1) L'ossido manganoso Kahlbaum si presenta come una polvere verde non molto brillante: all'analisi per trasformazione in solfato diede un titolo in MnO del 99,45 %. Nella corrispondente immagine furono osservate le linee N. 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 13 (vedi tabella seguente) e un notevole alone di raggi diffusi da $\theta = 105^0$ fino oltre $\theta = 160^0$.

2) Il prodotto come sopra riscaldato due ore in corrente di azoto a 700° assume un color verde molto più vivo: analizzato come sopra corrisponde ad un titolo del 99,80 % in MnO. Nel corrispondente roentgenogramma furono osservate le linee N. 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 e 13 e cioè tutte le righe della tabella di cui sotto meno i numeri 2, 11 e 14. L'alone dei raggi diffusi si inizia circa a $\theta = 110^0$ e va oltre $\theta = 160^0$.

3) Il prodotto Kahlbaum fuso in forno Tammann diede all'analisi un titolo del 99,15 % in MnO; tale diminuzione è da attribuirsi ad un inizio di ossidazione. Nel corrispondente roentgenogramma si riscontrano le linee N. 1, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14; l'alone diffuso si inizia a $\theta = 110^0$ ma non si estende sensibilmente oltre $\theta = 135^0$.

4) Il minerale manganosite di Franklin fu grossolanamente pestato e poi i singoli pezzi color bronzo a riflessi verdi furono accuratamente cerniti dalla zincite esagonale ferrifera rossiccia alla quale è commisto; poi fu accuratamente macinato in mortaio d'agata. Nel corrispondente roentgenogramma si riscontrano le linee N. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14; l'alone diffuso è più limitato che in tutti gli altri casi perchè si inizia a $\theta = 105^0$ e finisce a $\theta = 120^0$; in conseguenza a ciò è netta la linea 14 che non si è potuta individuare in nessuno dei casi precedenti.

Da quanto sopra risulta che il maggior numero di linee si riscontra nei preparati riscaldati a temperature più elevate; inoltre si osserva che l'ampiezza dell'alone da 55° (per lato) si riduce successivamente a 50 e 25° pei campioni 2 e 3 e finalmente non supera i 15° pel prodotto minerale. Ciò fa ritenere che parte della sostanza nel prodotto artificiale sia ancora amorfa e che il riscaldamento od ancor meglio la fusione facilitino il suo passaggio allo stato cristallino; nel minerale manganosite data la piccola ampiezza e l'intensità assai inferiore di questo alone può dirsi che non vi sia quantità apprezzabile di sostanza amorfa.

Ho insistito su questa osservazione di confronto fra i quattro preparati sperimentati perchè ritengo che l'osservazione di Scherrer sulla

esistenza di un perfetto reticolo cristallino nelle particelle molto fine (colloidi di oro e argento), per quanto vera nel caso speciale, non sia suscettibile di così vasta estensione come si era creduto. L'esistenza di materiale amorfo nei prodotti ottenuti per via umida o a temperatura non troppo elevata è stata da me constatata in modo ancor più spiccato in altri casi come avrò occasione di riferire dettagliatamente in altri lavori.

Nella tabella seguente sono riportati i risultati sperimentali ottenuti.

N.	Θ	sen. $\Theta/_2$	I	K	$h_1h_2h_3$	$\left\| \frac{\text{sen. } \Theta/2}{\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}} \right\|_\alpha$	$\left\| \frac{\text{sen. } \Theta/2}{\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}} \right\|_\beta$
1	36,2	0,311	d.	α	111	$0,179_6$	—
2	38,0	0,326	d.	β	200	—	$0,163_0$
3	41,4	0,354	m.	α	200	$0,176_8$	—
4	59,6	0,497	f.	α	220	$0,175_7$	—
5	71,4	0,584	m.	α	311	$0,176_1$	—
6	74,6	0,607	m.	α	222	$0,175_2$	—
7	88,4	0,698	d.	α	400	$0,174_5$	—
8	92,0	0,720	d.	β	420	—	$0,161_0$
9	99,0	0,761	m.	α	331	$0,174_5$	—
10	102,2	0,780	f.	α	420	$0,174_4$	—
11	110,4	0,822	d.	β	511 / 333	—	$0,158_2$
12	116,8	0,853	f.	α	422	$0,174_2$	—
13	129,2	0,904	m.	α	511 / 333	$0,174_2$	—
14	160,0	0,985	m. d.	α	440	$0,174_2$	—

I valori di Θ misurati nei quattro casi sopra esposti sono praticamente perfettamente concordanti fra loro e perciò nella seguente tabella non li ho riportati separatamente. Nella prima colonna è riportato il numero d'ordine delle linee da me osservate; nella seconda colonna sono riportati i valori di Θ in gradi; questi valori si possono leggere direttamente sulla fotografia in millimetri siccome il diametro della camera fotografica è di 57 mm. Nella terza colonna sono riportati rispettivamente i

seni delle metà di Θ e nella quarta sono le intensità (d. debole; m. d. medio debole; m. medio; f. forte). Nella quinta colonna le lettere α o β indicano se le righe sono date dalle linee K_α o K_β del rame costituente l'anticatodo; la natura α o β della radiazione è dedotta dal rapporto:

$$\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = \frac{(\text{sen. } \Theta/2)\alpha}{(\text{sen. } \Theta/2)\beta} = \frac{1,54}{1,39} = 1,107.$$

Nella sesta colonna sono gli indici delle possibili facce cristalline corrispondenti ai valori di cui sopra. Si noti la assenza degli indici misti e la esistenza della (111).

Nelle due ultime colonne sono infine i valori della costante:

$$C = \frac{\text{sen. } \Theta/2}{\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}}$$

quali si deducono per le radiazioni α o β rispettivamente usate.

Trascurando il primo termine per il quale l'errore apportato dal diametro del preparato risulta troppo elevato, e correggendo il secondo valore per la stessa ragione da $0,176_8$ a $0,176_8$ e facendo la media di di tutti gli altri valori di

$$C_\alpha = \left|\frac{\text{sen. } \Theta/2}{\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}}\right|_\alpha$$

si ha il valore $C_\alpha = 0,175_0$ che dà per la distanza reticolare:

$$2\ d = a = \frac{\lambda_\alpha}{2C_\alpha} = \frac{1,54}{0,350} = 4,40\ \text{Å}$$

e per

$$C_\beta = \left|\frac{\text{sen. } \Theta/2}{\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}}\right|_\beta$$

trascurando il primo termine e fecendo la media degli altri due si ha 0,1592 da cui:

$$2\ d = a = \frac{\lambda_\beta}{2\ C_\beta} = \frac{1,39}{0,319} = 4,36\ \text{Å}$$

A questo valore non si può attribuire la stessa esattezza del precedente per quanto sia in buon accordo.

Il reticolo dell'ossido manganoso è perciò cubico e precisamente del tipo del cloruro di sodio (a facce centrate).

Dal valore di a sopra dato si calcola la densità:

$$D = \frac{1,64.10^{-24}.4.70,93}{(4,40.10^{-8})^3} = \frac{465.3.10^{-24}}{85,2.10^{-24}} = 5,46_2$$

I valori determinati direttamente coi metodi consueti e da precedenti autori sono 5,091 [3] per il prodotto artificiale e 5,18 [4] per il minerale. Io ho ottenuto per il campione fuso in forno Tammann D = 5,432 in perfetto accordo con il valore dedotto dalla costante reticolare.

E' interessante confrontare i dati sopra trovati con quelli ottenuti per l'ossido di magnesio che è stato bene studiato sia col metodo di Laue che con quello delle polveri [5]. Esso ha pure un reticolo cubico del medesimo tipo a facce centrate ed il valore di a è anche assai vicino a quello trovato per l'ossido manganoso:

MnO	a =	4,40 Å
MgO	a =	4,22 »

La differenza più notevole dei due fotogrammi, che del resto sono estremamente vicini, è la presenza in quello del MnO della (111) che manca in quello del MgO perchè il numero degli elettroni del catione Mg^{++} e dell'anione O^{--} risulta eguale.

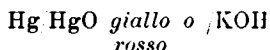
Milano. — Laboratorio di Chimica generale del Politecnico. Aprile

(3) *Rammelsberg Pogg.*, Ann., **124**, 513 (1865) e *Playfair* e *Joule*, J. Chem. Soc., **3**, 57 (1846). (4) Loc. cit. (5) *Bragg, Darcy* e *Hoffman*, *Schiebold* e specialmente *Gerlach*, Zeit. f. Phys. **3**, 184 (1922).

LEVI G. R. — Identità cristallografica delle due forme di ossido mercurico.

L'ossido mercurico nelle due varietà gialla e rossa è stato oggetto di numerose discussioni a causa dei loro diverso aspetto.

Già il fatto che l'ossido rosso diviene tanto più chiaro quanto più è finamente macinato fece sospettare che non dovesse esistere una differenza intrinseca fra le due forme. Gay Lussac ([1]) aveva supposto infatti che la diversità delle due forme stesse, in una maggiore suddivisione dei granuli per la varietà gialla che per la rossa e più recentemente W. Ostwald e K. Schick ([2]) ribadirono questo concetto. Non sono tuttavia mancati autori che hanno fatto constatare diversità di comportamento di queste due varietà. Particolarmente va ricordato che E. Cohen ([3]) trovò una differenza di potenziale di 0,685 millivolta fra due elettrodi

Hg | HgO *giallo o rosso* | KOH

ma tale differenza è facilmente spiegabile secondo G. Fuseya ([4]) con la maggiore solubilità della varietà gialla essendo ciò dovuto alla maggiore finezza di quest'ultima: con la stessa ragione può spiegarsi la facile reattività della varietà gialla in confronto della rossa.

Argomento importante in favore della loro identità è dato dalla eguaglianza dei calori di neutralizzazione con acido cianidrico ([5]) e dal fatto che nel passaggio da una forma all'altra non si osserva alcun effetto termico.

Per quanto dunque lo stato attuale delle conoscenze faccia ritenere probabile l'identità delle due forme, la questione non può ritenersi come definitivamente risolta.

L'esame delle due varietà coi raggi X rappresenta oggi il modo più sicuro per la soluzione della questione e tale è appunto lo scopo del presente lavoro.

([1]) Comp. rend. **16**, 309 (1843). ([2]) Z. phys. Chem. **17**, 183 (1895); **18**, 159 (1895); **34**, 495 (1900); **42**, 155 (1903). ([3]) Z. phys. Chem. **34**, 69 (1900). ([4]) J. Am. Chem. Soc. **42**, 368 (1920). ([5]) *R. Varet*, Comp. Rend. **120**, 622 (1895) e Bull. soc. chim. [3] **13**, 677 (1895).

Le due forme furono esaminate coi metodo delle polveri cristalline irregolarmente orientate (Debye e Scherrer, Hull) ([6]) usando un anticatodo di rame puro e dei preparati di 1,5 mm. di diametro.

I relativi fotogrammi (figura della tavola allegata) sono dimezzati e messi a contatto metà e metà in modo da rendere più evidente il confronto. Si deve osservare che la riproduzione di fotogrammi concernenti sostanze a basso grado di simmetria, data la loro complessità e la debolezza di molte righe, non ritrae che imperfettamente quello che appare evidente nelle fotografie originali e perciò meglio che dalla figura il risultato appare chiaro dalla tabella seguente.

In essa sono riportati di confronto i valori numerici e le intensità osservate nei due fotogrammi; le abbreviazioni delle intensità sono: ff molto forte, f forte, mf medio forte, m medio, md medio debole, d debole, dd debolissimo.

Dal confronto risulta che le interferenze osservate si corrispondono come posizioni successive quando si consideri che i valori osservati per la forma rossa sono tutti in media 0,8 mm. inferiori a quelli della forma gialla. Per ottenere la coincidenza delle linee nella figura della tavola allegata si è appunto allontanato di 0,4 mm. per parte la pellicola dell'ossido rosso dal centro di figura.

Si può attribuire questa differenza al fatto che HgO rosso ha un peso specifico apparente notevolmente superiore a quello della forma gialla e perciò il diametro del preparato non esercita eguale azione di spostamento delle linee in entrambi i casi.

Nella tabella non è fatta distinzione fra radiazioni K_α e K_β trattandosi di confronto qualitativo. Merita di essere rilevata qualche differenza notevole nelle intensità particolarmente quelle delle linee 5,18 e 23 che a differenza di tutte le altre sono più intense nell'ossido rosso che nell'ossido giallo. L'assenza delle linee 6, 34, 38, 41, 42 e 43 nell'ossido rosso è perfettamente giustificata dalla minore intensità della fotografia di questo; per la sola linea 14 si verifica il caso inverso ma trattandosi di una linea debolissima l'eccezione è di ben poco peso. L'assenza della linea 21 medio forte nell'ossido rosso non avrebbe diritto ad alcuna delle giustificazioni precedenti ma da un accurato esame del fotogramma appare indubbio che la linea 20 è assai sfumata e che in tal caso si confonde con la susseguente.

Riassumendo dall'esame di cui sopra appare indubbia l'identità cristallografica delle due forme gialla e rossa di ossido mercurico.

([6]) Per dettagli sul dispositivo usato vedi Annali di Chimica Applicata Vol. VIII pag. 265 (1924).

Letture dei fotogrammi di HgO giallo e HgO rosso
Cu anticatodo diametro del preparato 1,5 mm.

N.	HgO giallo		HgO rosso		N.	HgO giallo		HgO rosso	
	Θ oss.	Inten.	Θ oss.	Inten.		Θ oss.	Inten.	Θ oss.	Inten.
1	28,8	dd	28,2	dd	22	84,2	mf	83,0	m
2	30,0	d	30,0	d	23	85,2	d	84,0	m
3	31,6	m	31,2	m	24	89,5	mf	88,4	md
4	32,8	mf	32,5	d	25	91,8	m	91,1	m
5	33,8	m	33,5	mf	26	95,0	mf	94,0	mf
6	35,0	dd	—	—	27	98,2	m	97,2	md
7	38,7	f	38,2	m	28	104,0	mf	102,7	m
8	46,5	d	46,0	d	29	110,0	mf	109,5	md
9	51,5	ff	51,0	ff	30	114,2	mf	113,6	m
10	53,0	d	52,5	d	31	117,0	m	116,6	md
11	56,6	m	56,2	d	32	118,4	m	117,6	m
12	57,4	m	57.0	m	33	120,6	m	120.0	m
13	58,5	m	58,0	md	34	122,0	dd	—	—
14	—	—	61,0	dd	35	127,2	f	126,4	f
15	63,2	ff	62,7	f	36	130,4	mf	129,5	m
16	65,6	f	65,0	md	37	134,0	f	133,0	f
17	66,9	m	66,2	d	38	137,0	d	—	—
18	69,1	d	68,4	md	39	141,2	m	140,5	m
19	72,5	dd	71,8	dd	40	146,2	f	145,5	f
20	81,0	f	80.6	f	41	150,0	mf	—	—
21	82,1	mf	—	—	42	151,5	md	—	—
					43	159,0	md	—	—

La forma cristallina dell'ossido rosso di mercurio è stata determinata da A. J. Moses (7) e da W. T. Schaller (8) nei cristallini naturali di Terlingua, Tex (minerale montroydite). I due studiosi hanno trovato concordemente che appartengono al sistema rombico, con

$$a : b : c = 0{,}6375 : 1 : 1{,}1977 \text{ (Schaller).}$$

Le antiche determinazioni di Des Cloizeaux e di Nordenskjöld, che riferirono i cristalli artificiali, mal conformati, il primo al sistema monoclino, il secondo al rombico, hanno bisogno di revisione, e, soprattutto di un confronto accurato con i risultati ottenuti dallo studio dei cristalli naturali.

Dall'esame sommario del mio fotogramma si può arguire che il grado di simmetria sia trimetrico o forse anche superiore il che mi riserbo di studiare ulteriormente.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del Politecnico. Luglio 1924.

(7) Am. J. Sc. **16**, 259 (1903). (8) *Hillebrand* e *Schaller*, Am. J. Sc. **24**. 269 (1907).

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1924 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

G. R. LEVI - Identità cristallografica delle due forme di ossido mercurico.

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo le
breviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero
volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897).
il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume.
.: Gazz. chim. Ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo.

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov. %: C 71.42 H 4,77 N 20.09;

pe $C_{28}H_{20}ON_6$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

alyst	The Analyst.
n.	Liebig's Annalen der Chemie.
n. Chim.	Annales de Chimie.
n. chim. anal. chim. appl.	Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
n. chim. applicata	Annali di Chimica applicata.
n. fals.	Annales des falsifications.
ch. farm. sper.	Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
ch. Pharm.	Archiv der Pharmazie.
i accad. Lincei	Atti della R. Accademia dei Lincei.
i soc. ital. progresso sci.	Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
r.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
r. pharm. Ges.	Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
ochem. Z.	Biochemische Zeitschrift.
ll. soc. chim.	Bulletin de la Société chimique de France.
ll. soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société chimique de Belgique.
l. soc. chim. Romania	Buletinul societàtei de chimie din Romania.
em. News	Chemical News and Journal of Physical Science.
em. Zentr.	Chemisches Zentralblatt.
em. Ztg.	Chemiker Zeitung.
imie & industrie	Chimie & Industrie.
mpt. rend.	Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
ektrochem. Z.	Elektrochemische Zeitschrift.
zz. chim. ital.	Gazzetta Chimica Italiana.
orn. chim. ind. applicata	Giornale di chimica industriale ed applicata.
lvetica chim. Acta	Helvetica Chimica Acta.
n Steel Inst. Carnegie Schol. Mem.	Iron and Steel Institute. Carnegie Scholarship Memoirs.
Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society.
Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society. (London).
chim. phys.	Journal de chimie physique.
pharm. Belg.	Journal de pharmacie de Belgique.
prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie.
Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry.
lloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift.
natsh	Monatshefte fur Chemie.
n. scient.	Moniteur scientifique.
arm. Post	Pharmaceutische Post.
arm. Ztg.	Pharmaceutische Zeitung.
dium	Radium.
c. trav. chim.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
v. prod. chim.	Revue des produits chimiques.
nd. accad. Lincei	Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
az. sper. agrar. ital.	Stazioni sperimentali agrarie italiane.
anal. Chem.	Zeitschrift für analystiche Chemie.
angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
anorg. allgem. Chem.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
physiol. Chem	Zeitschrift für physiologischenchemie.

ANNO LIV. OTTOBRE 1924 Fasc. X.

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Carobbi G. — Sul supposto isomorfismo dei composti di uranile con quelli dei metalli isomorfogeni del gruppo del magnesio. (6-IX-924).

Carobbi G. — Nitrati doppi dei metalli del gruppo del cerio col rame e col cadmio. (6-IX-924).

Carobbi G. — Sulla presenza del bromo e del tallio nella silvite dell'eruzione vesuviana del 1906. (6-IX-924).

Carobbi G. — Sui cromati doppi delle terre rare coi metalli alcalini. - I. Cromati doppi di lantanio e potassio. (6-IX-924).

Carobbi G. e **Cagliotl V.** — Sulla non esistenza del solfato doppio $MnK_2(SO_4)_2$. (6-IX-924).

Carobbi G. e **Cagliotl V.** — Sulla diffusione del solfato sodico anidro fra i prodotti dell'attuale attività del Vesuvio. (6-IX-924).

Cusmano G. — Catalizzatori sintetici. (21-IX-924).

Cnsmano G. — Sulla reazione fra $\alpha\alpha'$-dibromocicloesanoni e alcali. (21-IX-924).

Foresti B. — Studio sulla catalisi per azione dei metalli suddivisi. - III. Calore di adsorbimento dell'idrogeno sul nichel. (4-IX-924).

Oddo B. e **Mingoia Q.** — Sintesi per mezzo del magnesilpirrolo, serie II. - Nota V. Pirrolftalidi. (10-IX-924).

Oddo B. — Sintesi per mezzo del magnesilpirrolo, serie II. - Nota VI. Rilievi sulla costituzione delle pirrolenftalidi. (10-IX-924).

Porlezza C. e **Gatti A.** — Azione dell'idruro di calcio su alcuni composti organici. - II. Metiletilchetone e dietilchetone. (23-IX-924).

Sborgi U. e **Bovalini E.** — Studio della doppia decomposizione $(NH_4)_2B_4O_7 + Na_2SO_4 \rightleftarrows Na_2B_4O_7 + (NH_4)_2SO_4$ in soluzione acquosa. - V. Ricerche di solubilità dalle temperature crioidratiche all'inizio dell'intervallo del sale doppio. (19-IX-924).

Sborgi U., **Bovalini E.** e **Medici U.** — Studio della doppia decomposizione $(NH_4)_2B_4O_7 + Na_2SO_4 \rightleftarrows Na_2B_4O_7 + (NH_4)_2SO_4$ in soluzione acquosa. - VI. Ricerche di solubilità nell'intervallo del sale doppio. (19-IX-924).

Sborgi U. — Studio della doppia decomposizione $(NH_4)_2B_4O_7 + Na_2SO_4 \rightleftarrows Na_2B_4O_7 + (NH_4)_2SO_4$ in soluzione acquosa. - VII. Ricerche di solubilità nel campo di stabilità della coppia Na_2SO_4, $Na_2B_4O_7$. - VIII. Diagrammi politermici. - Riassunto e conclusione (19-IX-924).

Zambonini F. — La struttura atomica secondo Bohr e l'isomorfogenismo dei metalli delle terre rare con quelli del gruppo del calcio. (6-IX-924).

Zambonini F. — Sulla presenza del solfato anidro di sodio fra i prodotti dell'attuale attività del Vesuvio. (6-IX-924).

Zambonini F. e **Carobbi G.** — Contributo allo studio delle relazioni di isomorfismo tra i composti di berillio e quelli di magnesio. (6-IX-924).

Zambonini F. e **Carobbi G.** — I solfati doppi dei metalli delle terre rare e dei metalli alcalini. - I. Solfati doppi di lantanio e potassio. (6-IX-924).

Zambonini F. e **Cagliotl V.** — I solfati doppi dei metalli delle terre rare e dei metalli alcalini. - II. Solfati di neodimio e potassio. (6-IX-924).

Zambonini F. e **Carobbi G.** — Sulla presenza fra i prodotti dell'attuale attività del Vesuvio, del composto $Mn_2K_2(SO_4)_3$. (6-IX-924).

QUARTAROLI A. — Nuove ricerche sull'autocatalisi.

Le *reazioni d'autocatalisi* o, come furono anche chiamate, *febbrili*, presentano un grande interesse perchè atte a mettere in evidenza certi lati inesplorati della cinetica dei processi chimici e anche per l'analogia (che forse va al di là d'una semplice analogia formale) che queste curiose reazioni presentano con noti fenomeni fisiologici e patologici.

Nelle prime mie ricerche su tale argomento sono riuscito a mettere in evidenza uno dei più tipici e istruttivi casi di *catalisi negativa* (se così vogliamo chiamare il rallentamento o addirittura la soppressione di una reazione per tracce di una sostanza); da tali ricerche risulta dimostrato che non esiste catalisi negativa propriamente detta, ma v'è semplicemente soppressione all'inizio di un catalizzatore che si forma e s'accumula nella prima fase della reazione. La quale quindi non avviene perchè l'impulso della reazione stessa non arriva a superare le resistenze passive o non avviene sensibilmente per un tempo assai lungo perchè la reazione rimanendo a velocità minima esaurisce solo con estrema lentezza l'anticatalizzatore anche se in traccie. Non credo inutile richiamare questa mia vecchia ricerca ([1]) perchè in molti trattati sulla catalisi si enuncia come semplice ipotesi non comprovata in alcun caso direttamente dall'esperienza che i così detti catalizzatori negativi sono semplicemente sostanze che distruggono i catalizzatori positivi.

La reazione tumultuosa fra mezzo grammo di nitrato potassico e alcuni centimetri cubici d'acido formico glaciale che porta in pochi secondi allo svolgimento di qualche centinaio di centimetri cubici di gas è impedita da qualche milligrammo di clorato potassico o qualche goccia d'una soluzione diluita d'acqua ossigenata; ciò che è precisamente dovuto alla proprietà di queste sostanze d'ossidare l'anidride nitrosa che è il catalizzatore generato nella reazione.

In altre ricerche più recenti ([2]) dimostrai, in lenti processi autocatalitici, l'enorme influenza delle resistenze passive nell'andamento del processo all'inizio, cioè nel periodo incubatorio, durante il quale, superando di poco l'impulso della reazione le resistenze passive, dapprincipio la reazione procede irregolarmente allontanandosi di tanto dall'andamento preveduto dalla teoria di quanto, secondo l'esempio che portai,

([1]) Questa Gazzetta, **41**, 2 (1911). ([2]) Questa Gazzetta, **53**, 34 (1924).

un foglio di carta lasciato cadere s'allontana dalla legge della caduta dei gravi.

Nelle ricerche che esporrò in questa nota mi propongo di mostrare un altro lato sorprendente dell'autocatalisi e precisamente la possibilità che le stesse sostanze reagenti, in condizioni diverse di concentrazione, forniscano catalizzatori di diversa efficenza e durata. Onde ne segue che in quei casi nei quali la diluizione favorisce la formazione di catalizzatori più attivi può succedere il fatto sorprendente che non solo non vi sia proporzione tra velocità e massa, ma che addirittura avvenga (in intervalli di tempo più o meno lunghi) un'inversione nel senso che la velocità assoluta del processo cresca colla diluizione. In qualche caso una diminuzione di concentrazione delle sostanze reagenti che dovrebbe portare a una velocità centinaia di volte minore della primitiva porta invece a un aumento.

Chè se invece la diluizione favorisce la formazione di catalizzatori meno efficenti si ha una diminuzione di velocità del tutto sproporzionata alla diminuzione di massa, non solo nel periodo d'incubazione, ma anche quando la reazione è nel periodo febbrile.

Inoltre è da notare che spesso, nei processi d'autocatalisi, il catalizzatore generato finisce collo scomparire per reazioni secondarie o per le variate condizioni del mezzo in seguito alla reazione stessa: per un certo tempo il catalizzatore s'accumola con forte aumento della velocità di reazione e poi tende a scomparire producendo una caduta più o meno rapida della velocità di reazione. Ora alle volte ho constatato che la diluizione porta a catalizzatori assai attivi ma di breve durata, onde si ha un piccolo e intenso periodo febbrile durante il quale la velocità supera anche quella delle reazioni a maggior concentrazione, dopo di che cade bruscamente e sproporzionatamente alla diluizione. Questi processi dei quali porterò qualche esempio si potrebbero chiamare *processi febbrili effimeri* e vengono a completare in modo sorprendente quelle analogie alle quali dianzi s'è accennato.

Infine può avvenire, quando l'efficenza del catalizzatore è favorita da una notevole diluizione della sostanza reagente, che il catalizzatore attivo si formi dopo un certo tempo anche da una soluzione inizialmente più concentrata quando questa, in seguito alla reazione, ha acquistata dopo parecchie ore, la diluizione che favorisce l'efficenza del catalizzatore, onde si vede la velocità innalzarsi fortemente a reazione molto inoltrata e talora quasi alla fine. Si verifica perciò quel *motus in fine velocior* che non appare nel miglior accordo col principio dell'azione di massa!

La decomposizione dell'acqua ossigenata sotto l'azione di agenti catalitici, specialmente d'ossidi e idrati, di metalli colloidali, di sostanze inerti polverulente è stata largamente studiata ed esiste su questo argomento un'abbondante letteratura come si può vedere anche consultando i grandi trattati di chimica inorganica. Ma all'infuori delle belle ricerche di Bredig ([3]) e allievi sulla decomposizione dell'acqua ossigenata per azione dei metalli colloidali, dalle quali risulta provato che la reazione procede secondo l'equazione monomolecolare e di poche altre ricerche sulla decomposizione provocata dal biossido di manganese e da alcuni enzimi, per ciò invece che riguarda la decomposizione provocata da ossidi o idrati in soluzione alcalina, non esistono che indicazioni qualitative, alcune anche inesatte, sulla maggiore o minore efficenza di questi catalizzatori; nessuno ha studiato accuratamente l'andamento di queste particolari decomposizioni. Il Bredig stesso nel lavoro citato (pag. 277) riporta alcune esperienze nelle quali ha confrontato l'azione d'idrati di cobalto, manganese, rame e piombo in soluzione alcalina giungendo alla conclusione che l'azione catalitica del manganese si manifesta ancora a una diluizione di 10^7 litri, di cobalto e rame 10^6, di piombo a 10^5. Tuttavia il Bredig ha espresso l'idea che l'azione catalitica di tali idrati sia dovuta non agli idrati stessi ma a prodotti d'ossidazione di questi con acqua ossigenata. E che tali catalizzatori si possano formare lentamente dando così alla reazione un andamento autocatalitico. lo fa credere un'esperienza di Spring ([4]) dalla quale risulta che l'idrato ferrico provoca la decomposizione dell'acqua ossigenata con una velocità dapprima crescente, poi stazionaria, poi decrescente.

Si comprende anche la probabile ragione di tale lacuna in queste ricerche. Mentre colle soluzioni colloidali di metalli si ha un sistema *microeterogeneo* il quale agli effetti dell'andamento della reazione, dato lo stato di suddivisione e la stabilità, si comporta come un sistema omogeneo, invece la precipitazione dei metalli allo stato d'idrati con alcali porta a un sistema *macroeterogeneo* e non si può prevedere quell'andamento regolare della reazione che si ha nei sistemi omogenei.

Pur tuttavia avendo osservato un andamento sufficientemente regolare in tali reazioni e specialmente una costanza di risultati nelle esperienze ripetute non inferiore a quello che si riscontra in sistemi omogenei, forse anche dovuto al fatto che lo sviluppo d'ossigeno nella decomposizione dell'acqua ossigenata tiene continuamente rimescolata la soluzione rendendo l'andamento pressochè indipendente da fenomeni di diffusione, ho pensato che molte deduzioni interessanti si sarebbero

([3]) Phys. ch. **31**. 270. ([4]) Bull. de l'Accad. Roy. Belgique [3], **34**, 49 (1845).

potute fare dai risultati di tali esperienze, specie dopo che ho constatato nelle prime esperienze l'andamento nettamente autocatalitico della decomposizione come già faceva prevedere il risultato di Spring.

In questo caso non potendosi dare una soddisfacente espressione matematica della velocità di reazione è sufficiente stabilire a piccoli intervalli la velocità media per seguirne le variazioni e avere così una idea abbastanza precisa dell'andamento della reazione stessa.

Alcuni AA. hanno già introdotta una distinzione fra la *decomposizione di superficie* e la decomposizione *chimico-catalitica* dell'acqua ossigenata. È questo un problema che si presenta in generale nella teoria della catalisi e non intendiamo addentrarci in discussioni in proposito: solo rileviamo la difficoltà, se non l'impossibilità d'unificare la interpretazione dei processi catalitici.

È certo che mentre la decomposizione dell'acqua ossigenata per opera del platino colloidale è una reazione monomolecolare invece, come dimostreremo, la decomposizione dell'acqua ossigenata per opera d'idrati è un processo nettamente autocatalitico con un periodo d'incubazione più o meno lungo in cui non v'è sensibile sviluppo d'ossigeno, un periodo di rapido accrescimento più o meno prolungato, un periodo stazionario e infine un periodo di rapida diminuzione. La decomposizione dell'acqua ossigenata per opera di sostanze polverulenti inerti come quarzo o vetro polverizzato, carbone ecc. più lenta delle precedenti (si intende che ci riferiamo a soluzioni più o meno diluite d'acqua ossigenata) non ha affatto andamento autocatalitico e pure non presentando la regolarità di decomposizione che si ha con metalli colloidali ed essendo assai lenta con soluzioni diluite, comincia subito e decresce pressochè regolarmente col decrescere della massa dell'acqua ossigenata. A proposito di questo riporteremo in seguito alcune esperienze fatte con carbonio amorfo puro.

A noi è sufficiente stabilire sperimentalmente questa distinzione; tanto meglio se sarà possibile darne una spiegazione unica.

Solo osserviamo, nel caso speciale dell'acqua ossigenata, che la decomposizione con sostanze inerti polverulenti che non si può in alcun modo ammettere possano agire come trasportatrici d'ossigeno, si potrebbe spiegare facilmente con un ragionamento analogo a quello che fanno i fisici per stabilire il concetto di tensione superficiale. L'acqua ossigenata reagisce coi perossidi dando ossigeno; perchè una molecola d'acqua ossigenata non reagisce con un'altra producendo una sensibile decomposizione spontanea con sviluppo d'ossigeno? Nella massa interna dell'acqua ossigenata o d'una sua soluzione, una molecola si trova in posizione tale rispetto alle altre che le mutue forse attrattive le quali

tenderebbero a sospingere una molecola nel raggio d'azione dell'altra si annullano a vicenda. Ciò invece non avverrà in una sottile zona superficiale. In questa si potrà anche avere una decomposizione spontanea dell'acqua ossigenata, ma in condizioni ordinarie questa zona è una frazione trascurabile della massa totale. Se invece la superficie viene fortemente aumentata coll'introduzione di sostanze finamente suddivise la decomposizione potrà divenire sensibile. Lo stesso potrà succedere per un energico scuotimento che immetta aria frazionata in seno al liquido.

Quanto all'azione catalitica d'idrati precipitati in soluzione alcalina noi crediamo con Sabatier che la miglior interpretazione sia sempre quella del trasporto d'ossigeno, tanto più che essa è esplicata da elementi che hanno svariate forme d'ossidazione, mentre elementi a valenza invariabile come magnesia, allumina ecc. non esplicano che azione debolissima, probabilmente solo di superficie.

Finalmente per ciò che riguarda l'azione dei metalli colloidali inossidabili, il Bredig mette in rilievo la differenza fra l'azione di questi e quella delle sostanze inerti polverulenti. È certo che interpretando questa reazione unicamente come una reazione di superficie nel modo da noi prospettato, s'urterebbe in questo caso contro la difficoltà che non sarebbero possibile neppure dei tentativi di spiegazione sull'azione dei veleni dei catalizzatori colloidali. D'altra parte la reazione di decomposizione è monomolecolare e non è affatto autocalitica a meno che in questo caso il catalizzatore anzichè formarsi lentamente ed accumularsi provocando l'andamento febbrile non si formi immediatamente. Con tale supposizione si potrebbe unificare la spiegazione della reazione con metalli colloidali o con idrati.

Ho eseguito una serie d'esperienze con una soluzione pura d'acqua ossigenata. Venti centimetri cubici di questa soluzione (quantità adoperata nelle varie esperienze) potevano dare a 17°,5 e 760 mm. 264 cc. d'ossigeno. Indicherò tale soluzione con I, mentre indicherò con II e III altre due soluzioni di concentrazione uguale alla metà e a un quarto della detta e quindi capaci di sviluppare, nelle predette condizioni, 132 e 66 cc. d'ossigeno.

A 20 cc. di queste soluzioni s'aggiungevano soluzioni dei sali dei diversi metalli sperimentati, preparate in modo che in cc. 2,5 fosse contenuta la quantità espressa nella tavola come ossido. Introdotti i 20 cc. in un grosso tubo d'assaggio, s'aggiungevano i 2,5 cc. della soluzione metallica e quindi 2 cc. d'una soluzione d'idrato sodico esattamente al 18 %.

Così precipitava la voluta quantità d'idrato (o d'ossido) che nelle tavole viene espressa come ossido.

S'agitava leggermente capovolgendo il tubo di saggio tappato senza scuotere per non provocare sviluppo temporaneo d'ossigeno per asione dell'aria frazionata nel liquido e poi s'adattava il tubo di saggio a un tappo attraversato da un tubo a squadra comunicante con un tubo ad U graduato, pieno fino al principio della graduazione d'acqua e con rubinetto di scarico per mantenere uguale il livello nei due rami

Tutto l'insieme era tenuto esattamente alla temperatura di 17°5; con tale apparecchio si poteva leggere il volume d'ossigeno sviluppato in tempi successivi. Alcuni AA. fra i quali Thenard ricordano l'idrato sodico e potassico fra gl'idrati capaci di decomporre l'acqua ossigenata. Ma ciò è inesatto come dimostrò Tamman ([5]): l'idrato sodico e potassico rendono semplicemente l'acqua ossigenata più sensibile ai veri agenti decomponenti. L'acqua ossigenata si comporta rispetto agli alcali come un debole acido e forma un sale che per quanto idrolizzato non lo è completamente onde si ha una diminuzione nella concentrazione degli ioni OH come dimostrò Calvert (Bredig, loc. cit.) e come in seguito dimostrerò in un modo semplicissimo. Comunque gli alcali non decompongono per se stessi l'acqua ossigenata.

Tuttavia l'acqua ossigenata da me purificata subiva una lievissima decomposizione: da 20 cc. in seguito all'aggiunta di 2 cc. della predetta soluzione d'idrato sodico si sviluppavano circa 0.5 cc. d'ossigeno in 10 ore e 2 cc. in 24 ore. Questa decomposizione è del tutto trascurabile per ciò che riguarda le nostre esperienze della durata al massimo di qualche ora. Colle soluzioni poi II e III non s'aveva decomposizione sensibile. Non dubito che tale lieve decomposizione sia dovuta a tracce minime d'impurità (p. es. d'idrato ferrico) che non si riesce a eliminare completamente. Poichè bastano mg. 0.001 d'idrato ferrico (cioè una quantità che sciolta in 20 cc. dà appena una lievissima reazione con un solfocianuro) per accelerare notevolmente la decomposizione, si può concludere che con tutta probabilità la lieve decomposizione osservata sia dovuta a traccie d'impurità tali da sfuggire a qualunque saggio.

Noi esporremo i dati ottenuti nelle tavole che seguono compendiando elemento per elemento i risultati con qualche osservazione, salvo poi a discutere infine i risultati nel loro complesso.

Però fin d'ora premettiamo un'osservazione. Dall'andamento delle reazioni emergerà chiaramente il carattere autocatalitico del processo. È da escludersi del tutto che il così detto periodo d'incubazione sia

([5]) Z. Phys. chem. 4, 41.

dovuto al crearsi, entro tale periodo, d'una soprasaturazione d'ossigeno alla quale segna poi un improvviso sviluppo di gas o dal restare dapprincipio un po' d'ossigeno aderente al precipitato. Anzi tutto fin dal principio si ha uno sviluppo lento di bollicine d'ossigeno per quanto non sia tale da dar subito un volume misurabile, poi l'aumento della velocità di reazione continua il più delle volte per lungo tempo anche quando si sono sviluppati parecchi centimetri cubici d'ossigeno: in alcune esperienze la velocità massima si raggiunge quando oltre un terzo dell'ossigeno totale è sviluppato. Inoltre in esperienze con polvere di quarzo, carbone ecc. in cui non si ha autocatalisi, per quanto la reazione sia complessivamente lentissima s'inizia fin da principio e poi continua regolarmente decrescendo. Per ciò che riguarda un'aderenza eventuale d'ossigeno al precipitato osserviamo che i processi più nettamente autocatalitici si verificano con soluzioni di diluizione tale che il precipitato d'idrato è addirittura trascurabile.

Come s'è detto, indicherò con I, II, III le sopradette soluzioni di acqua ossigenata. In ogni tavola è riportata la concentrazione dell'idrato espressa come ossido, il tempo espresso in minuti e frazioni decimali di minuto; finalmente ho creduto utile di mettere nell'ultima colonna il calcolo della velocità media nei successivi intervalli, diviso per la massa media in questo intervallo, o per dir meglio, una quantità proporzionale a detto quoziente. Mostrerò con un esempio come questo numero venga ottenuto. Supponiamo che con la soluzione I e un certo idrato si siano sviluppati nei primi 5 minuti 4 cc. d'ossigeno e nei primi 10 minuti 10 cc. Allora ciò che chiamo velocità media la esprimo col numero ad essa proporzionale $\frac{4}{5}$; la massa media è proporzionale a $264-2=262$ e il suddetto quoziente è $\frac{4}{5 \times 262}$. Negli altri 5 minuti la velocità media è espressa da $\frac{6}{5}$: la massa media da $264-7=257$ e il quoziente da $\frac{6}{5 \times 257}$ ecc.

Così con la soluzione II il calcolo si fa allo stesso modo solo che a 264 si sostituisce 132 e nella soluzione III 66. Per avere poi meno ingombro di decimali, tale quoziente è stato moltiplicato per 1000.

Si hanno così numeri che con andamento normale dovrebbero (con la stessa quantità d'idrato) restare approssimativamente costanti nel tempo e non variare neppure quando alla soluzione I si sostituisce la II o la III.

Le differenze invece notevoli nei successivi intervalli di tempo e le differenze fra i dati delle soluzioni I, II e III metteranno in rilievo

l'autocatalisi e il verificarsi di particolari fenomeni che non mancheremo di mettere in rilievo. Il sopradetto quoziente lo indicheremo con $\frac{v}{m}$ e lo riporteremo nell'ultima colonna di ciascuna tavola.

Esperienze con cromo.

Quando a una soluzione d'un sale cromico s'aggiunge acqua ossigenata e idrato sodico si ottiene bensì una soluzione gialla o giallorosso (cromati e percromati) ma altresì un precipitato marrone. Nella prova in bianco fatta con le stesse quantità di cromo l'idrato sodico invece ridiscioglie perfettamente l'idrato cromico che precipita colle prime goccie d'alcali.

TAVOLA 1.

cc.	Sol. I. Cr_2O_3 gr. 0,0155		Sol. II. Cr_2O_3 gr. 0,0115		Sol. III. Cr_2O_3 gr. 0,0155		Sol. I. Cr_2O_3 gr. 0,0124	
	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$
1	4	0,94	18	0,42	56	0,27	4,1	0,92
2	6	1,90	29	0,69	84	0,55	7	1.31
4	7,9	4,03	45	0,96	135	0,62	8,7	4.50
8	9,5	9,69	68	1,38	210	0,88	10,6	8,16
12	11	10,49	89	1,56	300	0,80	12,4	8,75
24	16,2	9.38	180	1,15	630	0.75	17.3	10,00
44	27,6	7,62					29	7,42
66	43	6,81						

TAVOLA 2.

cc.	Sol. I. Cr_2O_3 gr. 0,0079		Sol. 1. Cr_2O_3 gr. 0.0051		Sol. I. Cr_2O_3 gr. 0,00326		Sol. I. Cr_2O_3 gr. 0,00261	
	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$
1	7,1	0,53	13,6	0,27	17	0,22	20,2	0,19
2	9,2	1,81	15,7	1,81	20,8	1,00	28,3	0,62
4	10,7	5,10	17.7	3,83	25	1,82	37.2	0,94
8	13,2	6,20	21,4	4,08	33,5	1,82	55	2,00
12	15,8	6,05	25,5	4,00	43	1,65	69	1,12
24	24	5,89	37,8	3,90	72	1,68	128	0,82
44	45,5	4,04	73	2,47	170	0,89	301	0,50

Esaminando i risultati di queste esperienze s'osserva come l'andamento delle reazioni sia nettamente autocatalitico. Spesso la velocità nel periodo febbrile è da 10 a 20 volte superiore che all'inizio.

La diminuzione della quantità d'idrato cromico porta in generale, nel periodo febbrile, una diminuzione in proporzione minore e talora anche un aumento assoluto di velocità (cioè un più rapido sviluppo di ossigeno) ma sorpassato questo periodo porta ad una forte diminuzione, sproporzionata alla diminuzione di massa.

Ciò vuol dire che la diminuita concentrazione dell'idrato cromico porta a un catalizzatore più attivo ma più effimero.

Tenendo invece fissa la quantità d'idrato cromico e diluendo l'acqua ossigenata si ha una fortissima diminuzione del tutto sproporzionata alla diminuzione di massa $\left(\frac{v}{m}\right.$, pel modo col quale è calcolato dovrebbe essere costante$\left.\right)$ ciò che deve attribuire a minore efficenza o quantità del catalizzatore generato.

Esperienze con manganese.

Trattando la soluzione di nn sale manganoso con idrato sodico in presenza di H_2O_2 s'ottiene subito una colorazione bruna e solo dopo molto tempo quando quasi tutta l'acqua ossigenata è decomposta si depositano fiocchi bruni di MnO_2. L'andamento autocatalitico mostra che il vero catalizzatore, qualunque esso sia, si forma lentamente e per un certo tempo s'accumula.

La quantità di manganese adoperata nelle esperienze è espresso come MnO.

TAVOLA 3.

cc.	Sol. I. MnO gr. 0,002		Sol. II. MnO gr. 0,002		Sol. III. MnO gr. 0,002		Sol. I. MnO gr. 0,001	
	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$
1	1,6	2,3	3,2	2,2	8,2	1,8	5	0,75
2	2,1	7,6	4,6	6,9	12,1	3,8	6,7	2,37
4	3	8,5	6,2	9.7	17,6	5,7	8,7	3,85
8	4.1	14,0	8,7	12.7	26,9	7,1	10,3	9,69
12	5,1	15,7	12.2	9,3	39	5.9	12,3	7,87
24	7	25,6	23,9	9,0	108	3,6	20	6.33
44	11	21,7	64	5,1			37	5,12
88	22	20,2						

TAVOLA 4.

cc.	Sol. II. MnO gr. 0,001 t	$\frac{v}{m}$	Sol. I. MnO gr. 0,0005 t	$\frac{v}{m}$	Sol. I. MnO gr. 0,00025 t	$\frac{v}{m}$	Sol. I. MnO gr. 0,000125 t	$\frac{v}{m}$
1	8,1	0,93	8	0,47	24	0,16	31	0,12
2	11,6	2,17	11	1,26	31	0,54	42	0,30
4	15,9	3,60	14	2,55	38	1,09	54	0,64
8	24	3,91	18,3	3,56	44,5	2,38	71	0,91
12	33	3,66	24	2,76	54	1,65	90	0,83
24	69	3,18	41	2,87	106	1,00	164	0,66
44	168	2,06	82	2,12	193	0,94		

In tutte queste reazioni si vede pure nettamente l'andamento autocatalitico. La diminuzione della quantità di MnO non porta come nel caso del cromo a un catalizzatore più effimero ; la diminuzione di $\frac{v}{m}$ nelle varie fasi delle reazioni non è in grande sproporzione colla diminuzione di MnO.

La diluizione di H_2O_2 non porta, come nel caso del cromo, a una diminuzione sproporzionata in tutte le fasi della reazione ; solo nel periodo discendente si ha una forte diminuzione.

Esperienze con ferro.

Le esperienze furono eseguite impiegando una soluzione del titolo voluto di cloruro ferrico.

I resultati ottenuti sono riassunti nelle tavole seguenti :

TAVOLA 5.

cc.	Sol. I. Fe_2O_3 gr. 0,002 t	$\frac{v}{m}$	Sol. II. Fe_2O_3 gr. 0,002 t	$\frac{v}{m}$	Sol. III. Fe_2O_3 gr. 0,002 t	$\frac{v}{m}$
1	1,6	2,3	5,1	1,4	14,3	1,0
2	2,05	8,4	7,5	3,2	17,5	4,7
4	3,1	7,3	10,3	5,5	22,5	6,3
8	5	8,3	13,5	9,9	32	7,0
12	6,3	12,1	16,6	10,5	42	7,1
24	11	10,3	27,8	9,8	74	7,8
44	20	9,8	65	4,9	120	7,2
88	46	8,5				

TAVOLA 6.

cc.	Sol. 1. Fe_2O_3 gr. 0,001 t	$\frac{v}{m}$	Sol. I. Fe_2O_3 gr. 0.001 t	$\frac{v}{m}$	Sol. I. Fe_2O_3 gr. 0,001 t	$\frac{v}{m}$
1	6	0,6	13	0,29	24	0,15
2	7.7	2,2	17	0,96	30.7	0.56
4	10,7	2.5	23,5	1.17	38,3	1,00
8	14,3	4,3	31,3	1,98	53	1,05
12	18	1,3	38,7	2.12	68	1,04
24	28	4,8	65	1.85	112	1.10
44	52	3,9	111	1,89	215	0,84

Risulta al solito l'andamento autocatalitico. La diminuzione di Fe_2O_3 porta una diminuzione sproporzionata della velocità di reazione. Mentre con Cr_2O_3 la diminuzione favorisce entro certi limiti la velocità, almeno nel periodo febbrile e con MnO si ha diminuzione presso a poco proporzionale, invece con Fe_2O_3 la diminuzione diventa più forte. Vedremo che nel cobalto il fenomeno s'accentua anche più.

La diluizione invece dell'acqua ossigenata non porta a variazioni notevoli di $\frac{v}{m}$ e anche in questo il comportamento del ferro è intermedio fra quello del cromo e manganese che subiscono per la diluizione dell'acqua ossigenata una diminuzione sproporzionata e quella del cobalto e nichel che invece subiscono, un aumento talora anche assoluto.

Esperienze con cobalto.

Colle esperienze con cobalto entriamo sulla parte più inaspettata e quindi più interessante di queste ricerche.

Aggiungendo a 20 cc. della soluzione I la quantità di soluzione di cloruro di cobalto corrispondente a gr. 0,002 di CoO si ha, quando si aggiunge l'idrato sodico, con precipitato nero e uno sviluppo tumultuoso d'ossigeno. Altrettanto avviene anche colla soluzione III.

Le misure perciò vennero iniziate a partire dalla diluizione corrispondente a gr. 0,001 di CoO.

TAVOLA 7.

cc.	Sol. I. CoO gr. 0,001		Sol. II. CoO gr. 0.001		Sol. III. CoO gr. 0,001	
	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$
1	0.8	4,7				
2	1.15	10,8	1,05	14,8	1	31
4	1,6	16,9	1,35	51,6	1,7	45
8	2,4	19,3	2,2	75,9	2,5	83
12	3,1	22,4	3,6	75,2	3,2	102
24	4,8	28,2	5,6	61,2	5,3	118
44	7	39,6	7,1	57,9	16	55
88	19	18,5				

TAVOLA 8.

cc.	Sol. I. CoO gr. 0,0005 t	$\frac{v}{m}$	Sol. II. CoO gr. 0,0005 t	$\frac{v}{m}$	Sol. I. CoO gr. 0,00025 t	$\frac{v}{m}$
1	4,25	0,87	3,9	1,93	23	0,16
2	6	2,17	6	3,58	30	0,54
4	7,75	4,36	8,4	6,45	40	0,76
8	11	4,74	11,7	9,60	58	0,86
12	13,75	7,00	15,3	9,10	78	0,79
24	23	5,24	27	9,00	174	0,54
44	44	4,13	58	7,00		

Oltre all'andamento autocatalitico notiamo anzitutto la forte sproporzione fra la diminuzione di CoO e la diminuzione della velocità di reazione. Diminuendo la quantità di CoO a $^1/_4$ il quoziente $\frac{v}{m}$ diviene in media oltre 20 volte minore, mentre con MnO si ha quasi proporzionalità e con Cr_2O_3, almeno in un largo intervallo, la diminuzione di velocità è minore della diminuzione di massa.

Invece la diluizione dell'acqua ossigenata ha un effetto favorevole sulla velocità di reazione onde non solo il quoziente $\frac{v}{m}$ è notevolmente maggiore nelle soluzioni II e III ma in un certo intervallo la velocità assoluta è maggiore, cioè se ha un più rapido sviluppo d'ossigeno dalla soluzione più diluita d'acqua ossigenata.

Ciò vuol dire che in condizioni di maggior diluizione di questa si genera un catalizzatore più attivo, nel mentre la diminuzione della concentrazione di CoO porta a un catalizzatore meno attivo.

E che si generino sostanze differenti è provato dal fatto che con gr. 0,002 o gr. 0,001 di CoO si ha un precipitato pressochè nero, con gr. 0,0005 un precipitato giallo leggermente bruno, con gr. 0,00025 un precipitato giallo. E d'altra parte con gr. 0,0005 o gr. 0,00025 di CoO il precipitato è più scuro o quasi nero se invece d'adoperare la soluzione I s'adopera la II o la III.

Esperienze con nichel.

L'idrato di nichel è molto meno attivo di quello di cobalto onde non si son potute spingere le ricerche a una grande diluizione.

TAVOLA 9.

cc.	Sol. I. NiO gr. 0,002 t	$\frac{v}{m}$	Sol. II. NiO gr. 0,002 t	$\frac{v}{m}$	Sol. III. NiO gr. 0,002 t	$\frac{v}{m}$
1	4,15	0,95	4,1	1,84	6,2	2,46
2	5,6	2,62	6,2	3,63	10,3	3,78
4	8,3	2,83	8,5	6,74	16	5,56
8	11,5	4,69	12,3	8,35	23,6	8,77
12	16	3,50	16,4	8,00	30	10,85
24	32	3,05	26	10,96	53	19,23
44	60	3,10	54	7,29	88	17,84

TAVOLA 10.

cc.	Sol. I. NiO gr. 0,001 t	$\frac{v}{m}$	Sol. II. NiO gr. 0,001 t	$\frac{v}{m}$	Sol. I. NiO gr. 0,0005 t	$\frac{v}{m}$
1	16	0,23	13,3	0,56	51	0,07
2	20,5	0,84	16,5	2,38	56	0,76
4	25,3	1,59	20,7	3,69	66	0,76
8	31,5	2,50	28,6	4,02	80	1,10
12	38	2,42	35	5,12	99	0,82
24	64	1,86	57,5	4,67	230	0,38
44	122	1,50	132	2,74		

S'osserva che il nichel presenta comportamento analogo al cobalto pure essendo molto meno attivo. Si ha infatti una diminuzione assai forte di velocità quando diminuisce la quantità di NiO e un effetto anche più spiccatamente favorevole alla velocità della reazione colla diluizione dell'acqua ossigenata fino ad avere in un largo intervallo un più rapido sviluppo d'ossigeno colla soluzione più diluita d'acqua ossigenata! Vedremo che questa tendenza culmina nel modo più sorprendente nel rame.

Esperienze con rame.

L'esperienze con idrato di rame dànno dei risultati così strani che ho studiato tale azione colla maggiore ampiezza. Molte delle esperienze sotto riportate sono state confermate con ripetute esperienze di controllo.

Tavola 11.

cc.	Sol. I. CuO gr. 0,01		Sol. II. CuO gr. 0,01		Sol. III. CuO gr. 0,001		Sol. I. CuO gr. 0,005	
	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$
2			1,1	13,8	1,1	27,9	2,2	3.45
4	1,8	8,4	2,5	11,0	2	35,2	3,9	4,50
8	2,8	14,1	3,8	21,4	2,9	74,0	6,2	6,74
12	4	14,3	5,3	21,8	3,8	76,6	8.5	6.84
24	7,5	13,9	9,6	24,1	6.4	96,1	15	7,50
30	10	10,1	12,5	19,7	8	96,1	19.5	5.62
36	12,5	10,3	15,7	18,9	8,9	202,0	24,6	5,64
44	15,5	11,9	20	20,2	10	280,0	33	4,25

TAVOLA 12.

cc.	Sol. III. CuO gr. 0,005 t	v/m	Sol. I. CuO gr. 0025 t	v/m	Sol. III. CuO gr. 0,0025 t	v/m	Sol. I. CuO gr. 0,00125 t	v/m
1			2,6	1,45			15	0,25
2	1,4	21,9	6,5	1,31	3,2	9,6	19	0,95
4	2,6	26,4	9,4	2,68	6,1	10,9	24	1,53
8	4,1	26,2	13,9	3,45	9,2	21,5	33	1,72
12	5,4	54,8	18	3,83	11,6	29,7	40	2,21
24	8,8	73,5	34	3,05	18,2	37,9	69	1,72
30	10,2	109,8	46	2,11	23,3	30,2		
36	12	227,3	71	1,73	26,2	62,6		
44	12,35	228,0	168	2,10	29	109,8	135	1,31

TAVOLA 13.

cc.	Sol. III. CuO gr. 0,00125 t	v/m	Sol. III. CuO gr. 0,000625 t	v/m	Sol. III. CuO gr. 0,000312 t	v/m	Sol. III. CuO gr. 0,000156 t	v/m	Sol. III. CuO gr. 0,000078 t	v/m
1	2	7,5	4,1	3,5	8,1	1,8	9,8	1,5	16,2	0,9
2	4,2	6,9	6	8,0	10,2	7,3	14,7	8,0	19,9	4,1
4	6,6	13,2	7,5	21,1	12,5	13,7	14	13,8	23,9	7,9
8	8,5	34,5	9,7	30,6	16	19,0	18,1	16,2	30	10,9
12	10,5	35,1	10,6	79,3	18,7	26,4	22	18,3	36,7	10,7
24	13,8	75,7	14,2	70,0	24,5	41,0	30,5	29,4	51	17,5
30	16	70,0	16,1	81,0	27,4	53,0	35,5	33,3	59,6	18,0
36	18,2	82,6	17,5	129,8	30	70,0	40	40,3	70	16,0
44	21,5	93,2	20	123,0	34	74,6	50	36,3	82	25,6

Osserviamo anzitutto che con la soluzione I e le quantità aggiunte di solfato rameico si ha, quando s'aggiunge idrato potassico, un precipitato nero che è in gran parte costituito d'ossido formatosi probabilmente dalla decomposizione immediata d'un perossido. E' noto infatti che l'idrato di rame dà, con acqua ossigenata, un perossido che si scompone subito in presenza d'alcali.

Invece con la soluzione III si ha un precipitato verde che con tutta probabilità è il sottossido Cu_4O già descritto da Rose o una miscela di diversi sottossidi. Nel primo caso si ha un'azione lenta poichè CnO o i catalizzatori che s'originano da esso sono evidentemente poco attivi: si può anche ammettere che quel po' d'attività che si manifesta sia dovuta alla formazione di piccole quantità di sottossido. Invece diluendo l'acqua ossigenata si favorisce la formazione di Cu_4O o altri sottossidi e perciò la diluizione porta a un fortissimo aumento, anche assoluto. della velocità di reazione. Con una soluzione 4 volte più diluita d'acqua ossigenata (e la stessa quantità di rame) si sviluppa in pochi minuti quel tanto d'ossigeno che con la soluzione primitiva s'ottiene in qualche ora! La reazione con la soluzione III diventa sempre più veloce alla fine evidentemente perchè la diminuzione di concentrazione dell'acqua ossigenata in seguito alla reazione favorisce la formazione di catalizzatori sempre più attivi di modo che la fine della reazione avviene di colpo (per esaurimento dell'acqua ossigenata) senza presentare neanche in un piccolo intervallo quel carattere assintotico che è conseguenza normale dell'azione di massa. Si tratta dunque d'una reazione che in tutte le sue fasi (si guardi p. es. l'esperienza della tavola 13, colonna 2) ha un andamento che è esattamente il rovescio di quello delle reazioni comuni e che si potrebbe confrontare a quello della caduta d'un grave la cui velocità cresce continuamente e s'annulla bruscamente giunto a terra.

Non solo ma con la soluzione III anche la diminuzione della concentrazione del rame porta, entro un certo intervallo, un aumento anche assoluto nella velocità di reazione. Onde non è il rapporto fra la quantità di CuO e quella di H_2O_2 che favorisce o no la formazione di catalizzatori attivi, ma unicamente la diluizione dell'uno e dell'altro.

Conseguenza di questo è il fatto sorprendente che con la soluzione III e con gr. 0,00078 di CuO, in un largo intervallo di tempo, lo sviluppo di ossigeno è più rapido che con la soluzione I e gr. 0,0025 di CuO.

Si osservi p. es. che dopo lo sviluppo di 36 cc. di ossigeno nell'uno e nell'altro caso, lo sviluppo di altri 8 cc. si compie nel 1° caso in 12' nel secondo in 17'. Ora a questo punto le masse presenti d'acqua ossigenata stanno fra loro come (246—36):(66—36) cioè approssimatamente

come 8:1, nel mentre la massa del CuO è 32 volte superiore. Perciò nell'esperienza con la solnz. I e gr. 0,0025 di Cu la velocità media in detto intervallo dovrebbe essere 256 volte superiore che nell'altra, nel mentre è inferiore!

In queste reazioni si verifica anche un altro fatto degno di essere rilevato. Il rapido aumento della velocità colla soluzione III mostra che man mano la concentrazione dell'acqua ossigenata diminuisce, o si formano catalizzatori più attivi o s'aumenta la quantità di quello già formato. Ora ho pensato che con la soluzione I potesse avvenire qualche cosa di simile verso la fine della reazione tanto più che in alcune esperienze fatte con tale soluzione (che per la grande lentezza nella reazione mi ero limitato a seguire fino allo sviluppo di 44 cc. quando già si era iniziato il periodo decrescente) avevo trovato il giorno dopo che il precipitato nero era diventato verde azzurro. Nè l'attesa è mancata perchè dopo aver seguito pazientemente la reazione (con gr. 0,0025 e gr. 0,00105 di CuO e soluzione I) per 24 ore ho potuto vedere che l'azione, lentissima fino allo sviluppo di oltre $^9/_{10}$ dell'ossigeno totale, s'intensifica fortemente verso la fine dando uno sviluppo d'ossigeno molto più rapido che in qualsiasi fase precedente.

Si osservi difatti l'andamento, nell'ultimo periodo, di queste reazioni delle quali indicherò qui la fase inoltrata, avendo, nelle tavole precedenti già riportato l'andamento iniziale.

TAVOLA 14.

cc.	Sol. I. CuO gr. 0,0025 t	$\frac{v}{m}$	cc.	Sol. I. CuO gr. 0,00125 t	$\frac{v}{m}$
150	300		138	640	
195	460	3.2	162	881	0,89
234	554	8,0	206	1204	1,70
244	562	50,0	224	1265	6,12
250	567	70,5	232	1292	8,33
254	572	61.0	2:0	1325	8,65
258	395	43,0	248	1354	13,8
			256	1368	40.80

S'osservi p. es. che nella 2ª reazione dopo che per molte ore, per sviluppare 8 cc. d'ossigeno occorrono circa 35', invece verso la fine quando l'acqna ossigenata è ridotta a meno di $^{1}/_{10}$ bastano 14' !

In queste reazioni v'è dunque dapprima un periodo lievemente febbrile dovuto all'accumularsi d'un catalizzatore poco attivo, poi una continua e lenta diminuzione finchè alla fine v'è di nuovo un forte risveglio febbrile dovuto al formarsi d'un catalizzatore attivissimo. Nel *complesso due periodi febbrili* inframmezzati da un lungo periodo d'azione lenta pressochè stazionaria.

Avendo fatto alcune esperienze anche con una soluzione che indicherò con IV 8 volte più diluita della primitiva (cioè tale che 20 cc. davano 33 cc. d'ossigeno) e gr. 0,00125 di CuO ha constatato che si sviluppano di colpo, in un tempo neppure misurabile 5 o 6 cc. d'ossigeno, in alcuni minuti circa 20 cc. e per la reazione decresce fortemente di velocità e il precipitato prima verde diventa azzurro. In questa prima fase certo la reazione ha una velocità migliaia di volte maggiore di quanto vorrebbe l'azione di massa (con la soluzione I otto volte più concentrata occorre circa mezz'ora per sviluppare quei 6 cm. di O che qui si sviluppano in qualche secondo). Tuttavia potremmo domandarci: perchè la velocità di reazione diminuisce fortemente mentre colle soluzioni I e III la reazione è velocissima vicino al termine? La ragione è molto semplice: il catalizzatore evidentemente si trasforma man mano che diminuisce la concentrazione dell'acqua ossigenata, ma non cosi rapidamente da mantenersi in equilibrio colla concentrazione di questa, cioè da essere in ogni istante uguale a quel catalizzatore che si sarebbe avuto iniziando l'esperienza a quella concentrazione. Infatti p. es. colla soluzione I si ha un forte aumento di velocità, non quando $^{3}/_{4}$ dell'ossigeno s'è sviluppato realizzando cosi le condizioni della soluzione III ma molto dopo, cioè quando oltre $^{9}/_{10}$ dell'acqua ossigenata s'è decomposta. Così colla soluzione III si hanno subito i catalizzatori verdi attivissimi i quali continuano a sussistere ancora un certo tempo, anche quando ormai la diluizione di H_2O_2 è tale da corrispondere alla formazione del prodotto azzurro poco attivo. Cosi avviene la decomposizione pressochè completa di H_2O_2 e solo dopo certo tempo si trova che il precipitato verde è divenuto azzurro.

Con soluzioni anche più diluite come colla IV ci s'avvicina di più alle condizioni iniziali di formazione del precipitato azzurro poco attivo onde dopo un breve periodo intensamente febbrile segue subito un periodo decrescente e mentre ancora perdura un lento sviluppo d'ossigeno si osserva il cambiamento di colore da verde in azzurro.

Infine aggiungiamo l'osservazione che con soluzioni molto diluite di rame (p. es. con gr. 0,00125 di CuO) l'aggiunta d'acqua ossigenata e alcali non provoca subito una precipitazione: si forma una soluzione gialla limpida dalla quale solo dopo qualche minuto si ha precipitato. Ciò forse indica la formazione d'un sale instabile in cui il rame, a uno stato elevato d'ossidazione, entra nell'anione.

Esperienze con argento.

L'ossido d'argento è il più attivo fra quelli esaminati o meglio quello capace di generare i catalizzatori più attivi. Quindi i dati che seguono sono stati determinati a concentrazione assai piccola poichè già con gr. 0,0004 e soluz. I. lo sviluppo d'ossigeno è tumultuoso. In tutti i casi si ha precipitato nero.

TAVOLA 15.

cc.	Sol. I. Ag_2O gr. 0,0002		Sol. III. Ag_2O gr. 0,0002		Sol. I. Ag_2O gr. 0,0001	
	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$
2	0,9	8,4	2,2	13,9	1,2	6,3
4			4,2	15,8	1,8	12,8
8	1,4	46,5	6,1	35,0	2,2	38,7
12			7,9	40,0	2,8	26,0
24	2,1	129,0	13	49,9	5,5	18,0
36			22,5	35,1	9,4	13,1
44	3,8	51,0			12,3	12,3

TAVOLA 16.

cc.	Sol. III. Ag_2O gr. 0,0001 t	$\frac{v}{m}$	Sol. I. Ag_2O gr. 0,00005 t	$\frac{v}{m}$	Sol. III. Ag_2O gr. 0,00005 t	$\frac{v}{m}$	Sol. I. Ag_2O gr. 0,000025 t	$\frac{v}{m}$
1	4,5	3,0	1,2	3,1	10,3	1,4	3,2	1,18
2	7,3	5,4	2	4,7	14,3	3,8	4,5	2,93
4	9,7	12,6	3,4	5,4	20	5,5	6,1	4,79
8	14	15,5	5,4	7,7	28,4	7,9	9	5,34
12	18,1	17,4	7,6	7,1	40	5,8	12,7	4,26
24	33,5	16,2	14,2	7,3	80	6,2	23,5	4,51
30			19,7	4,6			31,8	3,04
36			25	4,9	128	7,0	41	2,82
44			33,5	4,2			54	2,75

Anzitutto osserviamo che, specie nelle soluzioni più diluite, l'andamento della reazione non è così spiccatamente autocatalitico come in altri casi.

Osserviamo inoltre che la diluizione dell'acqua ossigenata non porta a quell'aumento di velocità che si ha nel rame, ma neppure a una sensibile diminuzione in relazione alla massa. Infatti $\frac{v}{m}$ non varia molto nelle soluzioni I, II e III. Con ciò l'argento ha comportamento intermedio fra il rame e l'oro, pel quale ultimo la diluizione dell'acqua ossigenata porta a una fortissima diminuzione.

Esperienze con oro.

Le esperienze furono fatte con una soluzione di cloruro aurico.

La quantità precipitata è espressa come Au_2O.

In tutti i casi si ha precipitato nero.

Con gr. 0,0013 e soluz. I la reazione è rapidissima. Approssimativamente $\frac{v}{m}$ supera 100. Invece con la stessa quantità e soluz. III la reazione è ben misurabile.

TAVOLA 17.

cc.	Sol. III. Au_2O gr. 0,0013 t	$\frac{v}{m}$	cc.	Sol. I. Au_2O gr. 0,00065 t	$\frac{v}{m}$	cc.	Sol. III. Au_2O gr. 0,00065 t	$\frac{v}{m}$
1	4,5	3,39	2	0,8	9,5	1	9,1	1,6
2	6,6	7,08	12	1.4	64,8	2	16	2,4
4	10,2	8,81	24	2	81,3	4	24,9	3,5
8	14,5	15,50	44	2,9	92,2	8	39	4,7
12	20,3	12,31	66	4,2	81,3	12	57	4,0
24	38	9,45	88	5,8	73,5	24	120	4,0

TAVOLA 18.

cc.	Sol. I. Au_2O gr. 0,00032 t	$\frac{v}{m}$	Sol. II. Au_2O gr. 0,00032 t	$\frac{v}{m}$	Sol. I. Au_2O gr. 0,00016 t	$\frac{v}{m}$
1			2	3,8	2,4	1,2
2	1,2	6,3	3,6	4,7	4,1	2,2
4	2,1	8 5	5.5	8,2	7	2,6
8	3,5	11,0	8,2	11,7	10,5	4,4
12	4,5	15,7	11	11.7	14,1	4,3
24	6,6	23,2	18,7	13,6	25	4.5
30	7,4	31,6	25	9,0	32	3,6
36	8,3	28,8	32,5	8.0	39	3,7
44	10	21,0	46	6,4	52	2.7

Con gr. 0,00032 e gr. 0,00016 e la soluzione III la reazione è estremamente lenta. Osserviamo l'effetto sproporzionato dalla diluizione di H_2O_2. Come s'è detto nel caso del rame, $\frac{v}{m}$ cresce fortemente colla diluizione, nel caso dell'argento resta poco modificato, nel caso dell'oro subisce una forte diminuzione.

Infatti nell'esperienza con gr. 0,0013 e soluz. I, la reazione è rapidissima e certo $\frac{v}{m}$ supera 100, mentre colla soluzione III raggiunge al massimo 15; così con gr. 0,00065 si ha nelle predette soluzioni $\frac{v}{m}$ uguale rispetto a 92 e 4,7.

Esperienze con mercurio.

Anche il comportamento del mercurio è assai interessante e perciò le esperienze vennero fatte con una certa ampiezza. S'osserva in esse che fissa restando la concentrazione dell'acqua ossigenata, la diminuzione del mercurio porta, in un largo intervallo di concentrazione, un aumento talora anche assoluto della velocità di reazione, mentre la diminuzione della concentrazione dell'acqua ossigenata può portare a un processo febbrile assai vivace ma effimero.

Tavola 19.

cc.	Sol. I. HgO gr. 0,08 t	$\frac{v}{m}$	cc.	Sol. II. HgO gr. 0,08 t	$\frac{v}{m}$	Sol. III. HgO gr. 0,08 t	$\frac{v}{m}$
2	1,05	7,3	2	1,1	13,7	2,05	15
12	1,7	59,8	4			2,6	57,7
24	2,8	65,0	12	1,6	161,2	3,3	196,0
44	3,6	66,8	24	3	75,1	5	153,0
88	7,2	61,7	30	5,1	27,2	6,6	96,0
110	10	47,5	36	7,8	22,7	11,7	35,6
132	16	25,7	44	13	16,7	23,5	25,7

TAVOLA 20.

cc.	Sol. I. HgO gr. 0,04 t	$\frac{v}{m}$	cc.	Sol. II. HgO gr. 0,04 t	$\frac{v}{m}$	Sol. III. HgO gr. 0,04 t	$\frac{v}{m}$
1	0,75	5	1	2	3,7		
2	1,15	11	2			2,1	14,6
4	1,7	13,9	4			3,2	28,9
12	2,4	41.4	12	2,6	146,4	5,3	65,7
24	3,6	40,6	24	5,5	36,3	20	17,0
44	5,9	37,8	30	9	16,3	40	7,7
88	13,5	29,9	36	13	15,1	68	6,4
			44	20,5	11,6	140	4,2

TAVOLA 21.

cc.	Sol. I. HgO gr. 0,02 t	$\frac{v}{m}$	Sol. I. HgO gr. 0,01036 t	$\frac{v}{m}$	Sol. I. HgO gr. 0,0062 t	$\frac{v}{m}$	Sol. I. HgO gr. 0,00373 t	$\frac{v}{m}$	Sol. I. OgO gr. 0,00224 t	$\frac{v}{m}$
1	0,6	6,3								
2	0,9	12,6	1	7,5	1	7,5	1,1	4,9	1,6	4,7
12	2,06	30,0	2,3	30,0	2,2	32,4	2,6	25,9	3,3	22,9
24	3,08	47,9	3,3	48,7	3,5	37,3	4,6	24,4	5,3	24,3
44	5	45,2	5,05	49,7	5,6	41,4	7,5	33,0	8,8	24,8
66	7	52,6	6,9	57,0	7,6	52,1	10	42,1	13	26,6
88	9,5	47,0	8,5	73,5	9,6	58,9	12,6	45,2	16,6	31,0
132	21,3	24,2	13	63,4	14,3	63,6	19,5	41,1	29,5	22,1

TAVOLA 22.

cc.	Sol. I. HgO gr. 0,00134		Sol. II. HgO gr. 0,02		Sol. III. HgO gr. 0,02		Sol. II. HgO gr. 0,01036		Sol. II. HgO gr. 0,0024	
	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$
1	3,6	1,0	1,1	6,8	3,1	4,8	1,7	4,4	2,2	3,4
2	4.3	5,4	1,9	8.4	5,1	7,7	3,1	5,4	3,3	6,9
4	5,4	6,9	2,05	103,3	8,7	8,5	4	17,2	5	9,1
8	6,5	14,1	2,5	70,5	14,1	12,1				
12			3,4	36,4	21,3	9,9	5,1	58,6	8,5	18,3
24	10,8	15,0	8	22,8	50	8,7	6,3	87,7	14,9	16,4
30	14,4	7,0	18,5	10,3	79	5,3			19,5	12,4
36	18,5	6,3	19,5	10,1	110	4,9	9,4	37,9	26	9.0
44	23,5	7,1	30	8,3	200	3,2	16	13,7	41	5,8

Il comportamento del mercurio è altrettanto caratteristico quanto quello del rame per quanto diverso. Tenendo fissa la concentrazione dell'acqua ossigenata e diminuendo la concentrazione del mercurio si ha entro un largo intervallo un certo aumento della velocità di reazione o almeno la velocità resta approssimativamente stazionaria.

Per es. il tempo occorso per lo sviluppo dei primi 44 cc. d'ossigeno è risultato con

gr.	0,04	HgO	5',9
»	0,02	»	5'
»	0.01	»	5',05
»	0,0062	»	5',6
»	0,0037	»	7',5

Solo a maggior diluizione la velocità comincia a decrescere sensibilmente. Qui si vede dunque che con gr, 0,04 di HgO la velocità è minore che con gr. 0,0062 che pure rappresenta una quantità oltre a

6 volte minore. Col cobalto la riduzione della concentrazione a $^1/_6$ porta, da una reazione tumultuosa a una reazione che dura delle ore!

Interessante è anche osservare ciò che avviene tenendo fissa la quantità di mercurio e diluendo l'acqua ossigenata. Si ha per la maggior parte del processo diminuzione sproporzionata della velocità, ma v'è un *periodo effimero febbrile* in cui $\frac{v}{m}$ e talora anche la velocità assoluta sorpassa quella della reazione colla soluzione primitiva. Basta esaminare i dati delle tavole per rilevare subito il fatto.

Si forma evidentemente un catalizzatore più attivo ma che scompare più rapidamente.

E' da osservare che solo fugacemente e colle soluzioni più diluite d'acqua ossigenata si forma il noto precipitato giallo di HgO, poi appare una colorazione gialliccia che tende al grigio fin che da ultimo si ha precipitato nero. Raccogliendo questo ed essiccandolo a temperatura ordinaria si vede che è formato da goccioline di mercurio. Osserviamo che il rapido decremento della velocità di reazione che si ha colle soluzioni più diluite coincide coll'apparire del precipitato nero: il periodo febbrile coincide con la formazione del precipitato gialliccio leggermente grigio. Se ne conclude che probabilmente i catalizzatori sono prodotti intermedi fra HgO e Hg, forse sottossidi e non, come qualche A. ha affermato, mercurio metallico.

Esperienze con piombo.

Con gr. 0,008; 0,004 di PbO e colla soluzione I la reazione è tumultuosa. Con gr. 0,002 e soluz. I la reazione è ancora rapidissima e 44 cc. d'ossigeno si sviluppano in meno di tre minuti.

Invece con queste concentrazioni impiegando la soluzione III, la reazione è misurabile poichè la diluizione dell'acqua ossigenata porta una diminuzione enorme della velocità di reazione.

A minor concentrazione, p. es. con gr. 0,0008 di PbO, la reazione diviene misurabile colla soluzione I, mentre che colla soluzione III non avviene praticamente reazione alcuna.

TAVOLA 23.

cc.	Sol. III. PbO gr. 0,008 t	$\frac{v}{m}$	cc.	Sol. III. PbO gr. 0,004 t	$\frac{v}{m}$	cc.	Sol. III. PbO gr. 0,002 t	$\frac{v}{m}$
4	1,7	36,8	1	4,3	3,5	1	50	0,30
8	2,6	74,0	2	8	4,2	2	78	0,60
12	3,9	54,9	4	10,2	14,3	4	144	0,48
24	17	19,1	8	18	8,5	6	254	0,29
30	34	9,0	12	39,5	2,5			

TAVOLA 24.

cc.	Sol. I. PbO gr. 0,0008 t	$\frac{v}{m}$	Sol. I. PbO gr. 0,0004 t	$\frac{v}{m}$	cc.	Sol. I. PbO gr. 0,0002 t	$\frac{v}{m}$
1	1	3,7	7	0,5	1	45	0,08
2	1,6	6,3	11	0,9	2	57	0,31
4	2,8	6,3	14,8	2,0	4	72	0,51
8	5,7	5,4	19,7	3,1	8	87	1,03
12	8,1	6,5	23	4,7	12	105	0,87
24	11,1	16,2	35	4,0	16	129	0,66
44	16	17,7	70,3	2,4			
88	30,5	15,3					

In queste esperienze è da notarsi la fortissima diminuzione di velocita per diluizione dell'acqua ossigenata. In nna soluzione 4 volte più diluita della primitiva il quoziente $\frac{v}{m}$ (che dovrebbe restare costante) è centinaia di volte più piccolo.

Nelle esperienze con gr. 0,008 e gr. 0,004 di PbO e colla soluz. III s'arriva a sorprendere un brevissimo periodo febbrile dopo del quale la velocità cade rapidamente. Avviene qualche cosa di simile a ciò che s'è notato pel mercurio: qui però la comparsa del catalizzatore attivo è anche più fugace.

Anche colla diluizione di PbO si ha, a un certo punto, una rapida e sproporzionata caduta di velocità.

Con la quantità d'idrato sodico aggiunto il precipitato d'idrato di piombo (dalla soluzione titolata di nitrato dalla quale s'è partiti) se non è presente acqua ossigenata si ridiscioglie, almeno nelle quantità da noi sperimentate. Invece in presenza d'acqua ossigenata si ha un precipitato giallastro.

Esperienze con bismuto.

Con bismuto (soluzione titolata di nitrato di bismuto) furono eseguite le seguenti esperienze.

TAVOLA 25.

cc.	Sol. I. Bi_2O_3 gr. 0,004		Sol. III. Bi_2O_3 gr. 0,004	
	t	$\frac{v}{m}$	t	$\frac{v}{m}$
1	7,1	0,53	10	0,75
2	8,1	3,78	13,3	2,31
4	9,2	6,96	16,3	5,17
8	11,4	7,04	20,5	7,55
12	13,8	7,15	27,1	4,97
24	19,3	8,55	54	3,99
30	23,3	7,23	101	1,21
36	27	6,17	192	0,66
44	33	5,95		

L'azione come si vede è nettamente autocatalitica. La diluizione dell'acqua ossigenata porta a una fortissima sproporzionata diminuzione tolto un breve periodo febbrile effimero in cui $\frac{v}{m}$ si mantiene poco distante dal valore che raggiunge nella soluzione I.

Ricerche con altri elementi di scarsa azione.

La precipitazione d'idrato di magnesio in presenza d'acqua ossigenata non produce nulla di notevole; si ha una decomposizione assai lenta dovuta forse solo ad azione di superficie.

Con gr. 0,02 di MgO si ha sviluppo irregolare d'ossigeno a causa della voluminosità del precipitato di $Mg(OH)_2$ che include ossigeno: con minore quantità l'azione è estremamente lenta e non ha affatto carattere autocatalitico.

Con lo zinco si verifica un fenomeno interessante. Con 20 cc. di acqua ossigenata (soluz. I) e la quantità di solfato di zinco corrispondente a gr. 0,02 di ZnO, s'osserva che dopo aggiunto i 2 cc. della solita soluzione d'idrato sodico (al 18 $^0/_0$) resta ancora un abbondante precipitato bianco, mentre che facendo la stessa prova con 20 cc. d'acqua anzichè d'acqua ossigenata, il precipitato d'idrato di zinco si ridiscioglie anche con una quantità molto minore d'idrato sodico.

Questo fatto, del quale non ho trovato indicazioni nella letteratura, si ricollega colle esperienze prima accennate di Calvert dirette a dimostrare che l'acqua ossigenata rispetto agli alcali si comporta come un debole acido. Il Calvert anzitutto dimostrò che la ripartizione dell'acqua ossigenata fra acqua ed etere è diversa in presenza d'idrato sodico, ciò però che non mi sembra una dimostrazione sicura dell'avvenuta salificazione. Poi rilevò mediante la velocità di saponificazione dell'acetato di etile che in una soluzione d'idrato sodico addizionata d'acqua ossigenata è minore la concentrazione degli ioni OH. Ciò dimostra che si forma un sale che per quanto parzialmente idrolizzato tuttavia manda in soluzione meno ioni OH dell'idrato libero.

Ora l'esperienza sopradetta costituisce la più semplice dimostrazione del fatto; evidentemente NaOH legandosi a H_2O_2 perde parte della sua attitudine a salificare e sciogliere l'idrato di zinco; solo con un più forte eccesso (p. es. con 4 o 5 cc. della predetta soluzione) si riesce a sciogliere il precipitato.

Facendo l'esperienze nelle solite condizioni con gr. 0,02 o gr. 0,01 di ZnO si ha una lenta decomposizione dell'acqua ossigenata che però

non è dovuta a una semplice azione di superficie perchè si ha un leggero andamento autocatalitico; inoltre s'osserva nel precipitato (specie con gr. 0,01 o gr. 0,005) qualche grumo gialliccio che forse rappresenta il catalizzatore generato (sia esso un perossido o un sott'ossido).

Con alluminio si ha lo stesso fenomeno che collo zinco, cioè il precipitato (corrisp. a gr. 0,02 di Al_2O_3) non si ridiscioglie completamente con l'aggiunta di 2 cc. della soluzione d'idrato sodico, come invece succede anche con un solo cc. in assenza di H_2O_2.

La ragione evidentemente è la stessa: parziale salificazione di NaOH con H_2O_2 e conseguente diminuzione degli ioni OH. In questo caso però il precipitato è affatto bianco e l'azione decomponente lentissima è solo di superficie.

Con cadmio si ha un'azione abbastanza sensibile e leggermente autocatalitica come prova la tavola.

Finalmente con stagno (da $SnCl_2$) si verifica pure che il precipitato non si ridiscioglie per aggiunta di 2 cc. della soluzione d'idrato sodico, ciò che invece avviene in assenza d'acqua ossigenata.

L'azione del precipitato, leggermente giallo, è lieve ma nettamente autocatalitica.

Tavola 26. Tavola 27.

cc.	Sol. I. CdO gr. 0,02 t	$\frac{v}{m}$	cc.	Sol. I. SnO gr. 0,02 t	$\frac{v}{m}$	Sol. I. SnO gr. 0,01 t	$\frac{v}{m}$
1	5	0,75	1	19	0,20	31	0,12
2	9	0,91	2	29,5	0,36	50	0,20
4	16,7	0,99	4	40	0,73	69	0,40
8	31	1,08	8	57	0,91	95	0,59
12	47,3	0,96	12	75	0,87	132	0,42
24	105	0,84	30	160	0.87		
44	202	0,89					

Discussione dei risultati.

Basta esaminare sommariamente i prospetti esposti per vedere che la decomposizione dell'acqua ossigenata per opera d'idrati di metalli pesanti, in soluzione alcalina è un processo nettamente febbrile. In molti casi la velocità di reazione diventa dieci a venti volte maggiore nel periodo di maggiore attività in confronto alla velocità media durante lo sviluppo del primo centimetro cubo d'ossigeno. Anzi se si misura il tempo necessario a sviluppare cc. 0,2 d'ossigeno (che in generale è più della metà del tempo necessario a sviluppare 1 cc.) specie nelle reazioni più lente con lungo periodo d'incubazione, si vede che la velocità si centuplica nel periodo febbrile. Segue poi un periodo stazionario e poi una decrescenza più o meno rapida.

Molte delle reazioni studiate costituiscono poi esempi di reazioni febbrili effimere, come quelle veramente tipiche con mercurio e la soluzione II o III d'acqua ossigenata.

Ciò non avviene nella decomposizione con metalli colloidali poichè il Bredig (loc. cit.) ha trovato che la decomposizione si svolge coll'andamento delle reazioni monomolecolari.

Neppure tale andamento si verifica nella decomposizione dell'acqua ossigenata determinata da sostanze polverulenti, presumibilmente inerti chimicamente rispetto ad essa. Per es. ecco i dati ottenuti trattando 20 cc. della soluzione I d'acqua ossigenata con gr. 0,05 di carbonio puro amorfo, 2,5 cc. d'acqua e 2 cc. della soluzione solita d'idrato sodico.

TAVOLA 28.

cc.	2	4	8	12	24	30	36	44
t	2,5	5	10,3	16,7	39,7	56	74	98
$\frac{v}{m}$	3,04	3,06	2,94	2,54	2,12	1,56	1,44	1,48

È evidente che non solo v'e andamento autocatalitico ma che anzi la velocità di reazione in rapporto alla massa di H_2O_2 va continuamente diminuendo.

Nell'esperienza p. es. con gr. 0,001 di MnO, per svolgersi i primi due centimetri cubici occorrono quasi 7' in confronto ai 2',5 di quest'esperienza. Ma per sviluppare 44 bastano 37' mentre qui ne occorrono 98'. Così con Cr_2O_3 gr. 0,005 occorrono ben 15' per sviluppare i primi due cc., mentre ne bastano 73 per sviluppare 44.

Evidentemente nei casi da me studiati si forma più o meno lentamente un catalizzatore (che non può essere evidentemente l'idrato che precipita subito) il quale per un certo tempo s'accumola determinando l'andamento febbrile e poi tende a sparire o a diminuire per reazioni secondarie (o per le modificate condizioni di concentraz. di H_2O_2) provocando una più o meno rapida diminuzione, in generale sproporzionata alla diminuita concentrazione di H_2O_2.

Non si possono fare confronti fra l'attività dei diversi idrati (od ossidi) esaminati perchè col diminuire della loro concentrazione alcuni subiscono una diminuzione fortissima d'attività, altri minore, altri infine un aumento, onde a diverse concentrazioni si possono avere delle inversioni nel confronto delle attività.

Il cobalto nella quantità di gr. 0.002 o gr. 0,001 ha un'attività di gran lunga superiore a quello del ferro e manganese, ma l'attività decade rapidamente col diminuire della quantità si che con gr. 0,0005 è inferiore a quella del ferro e manganese alla stessa concentrazione.

La diluizione dell'acqua ossigenata favorisce l'attività dei catalizzatori formati dal cobalto tanto che in certi intervalli si ha un aumento assoluto di velocità, cioè uno sviluppo d'ossigeno più rapido colla soluzione d'acqua ossigenata più diluita! Che questa inversione apparente alla legge di massa sia dovuta alla formazione di catalizzatori diversi l'attività dei quali è favorita da una maggiore concentrazione del cobalto o da una minore concentrazione dell'acqua ossigenata e provata dal fatto che con gr. 0,002 di CoO (o con una maggiore quantità) si ha precipitato bruno, nel mentre con una quantità inferiore a gr 0,001 si ha un precipitato giallo con la soluzione I e invece bruno colla soluzione III.

Da questo punto di vista il nichel ha un comportamento analogo a quello del cobalto, nonostante che la sua attività catalitica, a parità di concentrazione, sia di gran lungo inferiore.

Dunque con cobalto e nichel si hanno fenomeni che sovvertono completamente le previsioni in base alla legge di massa.

Col rame si hanno risultati ancora più sorprendenti. Quando s'adopera la soluzione più concentrata d'acqua ossigenata, cioè la soluzione I, si genera un ossido nero pochissimo attivo onde si ha una lenta decomposizione dell'acqua ossigenata: invece colla soluzione III

(di concentrazione 4 volte minore) si formano ossidi verdi d'enorme attività catalitica che diventa anche maggiore col diminuire della quantità di rame, onde si verifica il fatto già rilevato che reazioni nelle quali per la diluizione dell'acqua ossigenata e del rame si dovrebbe avere uno sviluppo d'ossigeno centinaia di volte più lento che in altre, si ha invece uno sviluppo più rapido.

Non solo ma allorchè operando colla soluz. I, dopo varie ore, buona parte dell'acqua ossigenata si è decomposta e si vengono così a realizzare le condizioni che favoriscono il catalizzatore più attivo si ha un forte risveglio nello sviluppo d'ossigeno e la reazione procede con velocità crescente fino all'ultimo arrestandosi poi di colpo per completo esaurimento dell'acqua ossigenata.

Si ha così una reazione, credo unica nella chimica, che procede proprio al rovescio delle altre fino al termine, essendo prima lenta e poi sempre più rapida quando s'avvicina alla fine, tanto che approssimativamente la velocità è in ragione inversa della massa!

L'argento, o meglio il suo ossido, è il più attivo fra quelli esaminati, l'oro un po' meno. I catalizzatori che si formano da sali d'oro, soda e acqua ossigenata, subiscono, per diluizione dell'acqua ossigenata una forte diminuzione d'attività, onde la velocità della decomposizione s'abbassa sproporzionatamente colla diluizione. Precisamente il contrario di quello che fanno i sali di rame; quelli d'argento hanno un comportamento intermedio perchè l'attività dei catalizzatori d'argento sembra poco influenzata dalla concentrazione dell'acqua ossigenata.

Il *mercurio* conduce pure, come il rame, a risultati paradossali. In questo caso non la diluizione dell'acqua ossigenata, ma la diminuzione della quantità di HgO (ferma restando la concentrazione di H_2O_2) porta ad aumenti assoluti della velocità nella decomposizione di H_2O_2. Abbiamo visto che con gr 0,006 di HgO la decomposizione di H_2O_2 è ancora più rapida che con gr. 0,4. Se invece si tiene fissa la quantità di HgO e si diluisce H_2O_2 si ha una diminuzione sproporzionata della velocità di reazione eccetto un breve periodo febbrile in cui si raggiunge una velocità maggiore. Ciò che prova che la diluizione di H_2O_2 porta alla formazione di catalizzatori più attivi ma più effimeri.

Il comportamento del rame, argento, oro e mercurio si presta anche a mettere in evidenza qualche lato interessante che riguarda la composizione dei catalizzatori generali. Vari AA. asseriscono che l'acqua ossigenata in soluzione alcalina riduce gli ossidi di argento, oro e mercurio in metallo libero suddiviso e che è a questo che si deve l'azione catalitica. Ora ciò non sembra esatto. Già nel caso dell'argento è provato la formazione di sottossidi, come sottossidi certamente si for-

mano nel caso del rame; è assai probabile che anche l'oro e il mercurio formino in queste condizioni sottossidi prima che si formino i metalli liberi e che siano qnesti sottossidi i catalizzatori più attivi. Anzitutto osserviamo che l'argento, l'oro e il mercurio liberi che effettivamente si formano in certe condizioni, specie nelle fasi decrescenti della reazione, non sono allo stato colloidale ma di precipitati veri e propri e perciò non è probabile che la loro azione sia notevole. Nel caso del mercurio poi abbiamo osservato che durante il periodo febbrile si vede un precipitato gialliccio leggermente grigio, invece appena che il precipitato accenna ad annerire (nel qual caso è formato da Hg metallico come si vede facendolo seccare in essicatore) la reazione rapidamente decade; in tutti i casi di rapida diminuzione della velocità di reazione (che s'osservano frequentemente specie colle soluzioni II e III) si nota contemporaneamente l'annerimento del precipitato. Ed è molto probabile che altrettanto succeda nel caso dell'oro. Nel rame poi il precipitato verde attivo è il sottossido Cu_4O o una miscela di varii sottossidi i quali diventano sempre più attivi man mano scompare l'acqua ossigenata.

Per questi 4 elementi (Cu, Ag, Au e Hg) è quindi assai probabile che i catalizzatori più attivi siano sottossidi. Nel caso del rame che precede gli altri tre nella serie elettrochimica ed è quindi più ossidabile non si giunge mai alla formazione del metallo libero. La diluizione dell'acqua ossigenata che evidentemente favorisce la formazione d'ossidi inferiori è favorevole all'azione catalitica del rame, ma con oro e mercurio s'oltrepassa questo punto e s'arriva al metallo libero, onde si ha colla soluzione III un brevissimo periodo febbrile dovuta a una breve apparizione dei sottossidi e poi una rapida diminuzione dovuta alla trasformazione di questi in metalli liberi, meno attivi.

Nel complesso, fra Cu. Ag e Au il più attivo, rispetto alla soluzione I è l'argento che più facilmente forma sottossidi. Il rame lo è meno perchè forma prevalentemente ossido normale, ma colla soluzione III è altrettanto attivo quanto l'argento, formandosi, in tal caso, sottossidi; ed anche verso la fine della reazione colla soluzione I diventa attivissimo perchè, distrutta la maggior parte dell'acqua ossigenata, si realizzano le condizioni che favoriscono la formazione del sottossido. L'oro invece è meno attivo dell'argento per la tendenza ad oltrepassare, per cosi dire, il sottossido dando metallo libero.

Finalmente osserviamo che anche l'andamento del piombo presenta qualche interesse per questa ragione: che con questo elemento si nota fortissima, sproporzionata diminuzione della velocità di reazione tanto per diluizione del piombo che per diluizione dell'acqua ossigenata. Ciò

unitamente al caso contrapposto del rame pel quale si ha esaltamento della reazione sia per diluizione del rame (almeno in un certo intervallo), sia per diluizione dell'acqua ossigenata, mostra che la formazione di catalizzatori più o meno attivi non dipende da un *optimum* nel quoziente delle concentrazioni del metallo e dell'acqua ossigenata (come poteva lasciar credere il cobalto la cui azione catalitica è favorita da un aumento di concentrazione di CoO o da una diminuzione di concentrazione di H_2O_2), cioè pure dipendendo dalla concentrazione dell'uno e dell'altro non è funzione del quoziente di queste.

Assodato dunque che la decomposizione dell'acqua ossigenata in soluzione alcalina per opera d'idrati è in generale un processo d'autocatalisi che per la varietà dei catalizzatori generati (collo stesso idrato) in condizioni diverse di concentrazione presenta gli strani fenomeni rilevati in completa antitesi colla legge di massa, ci potremmo domandare: cosa sono questi catalizzatori? Poichè, come s'è detto, gl'idrati e gli ossidi che si formano subito dopo aggiunto l'idrato sodico non sono i catalizzatori diretti i quali devono quasi mancare nel periodo di incubazione e poi devono accumularsi per un certo tempo. D'altra parte spesso la colorazione del precipitato, specie quando la reazione è in pieno svolgimento è diversa da quella dell'idrato o dell'ossido normale. Uno studio diretto della sostanza catalitica è il più delle volte difficile se non impossibile. Si tratta di sostanze alterabili che talora si decompongono se tolte da quelle condizioni di concentrazione dell'acqua ossigenata nelle quali si sono formate e che talora anche sembra si modifichino con continuità man mano che la concentrazione dell'acqua ossigenata va diminuendo pel proseguire della decomposizione, come s'è visto p. es. nel caso del rame (sol. I) o che tendono addirittura a scomparire come nel caso del mercurio (con sol. II e III).

E' da credersi che nel caso del Cr, Mn, Fe, Co e Ni i catalizzatori siano probabilmente quegli ossidi superiori che il Manchot ([6]) chiama *primarii* e dei quali p. es. nel caso dell'azione di H_2O_2 su composti ferrici ha identificato Fe_2O_5. Per comprendere il meccanismo dell'autocatalisi non si può ammettere semplicemente che in una prima fase si formino detti ossidi e in una seconda si decompongono perchè nell'autocatalisi vi dev'essere per un certo tempo accumolo del catalizzatore; essi devono reagire con H_2O_2 dando O_2 e poi riformarsi subito per azione di altra H_2O_2.

Ad ogni modo nel caso del Cr, Mn, Fe, Co, Ni non v'è dubbio che il processo d'autocatalisi, qualunque ne sia il meccanismo, sia connesso

([6]) Ann. d. Chem u. Pharm. **325**, 105 (1902).

alla formazione d'ossidi superiori o di perossidi che s'accumulano per un certo tempo, mentre per Cu, Ag, Au, Hg l'azione catalitica è connessa, con tutta probabilità, alla formazione di sottossidi. Nel rame la riduzione degli ossidi normali, per opera di H_2O_2 in soluzione alcalina porta a Cu_4O e forse ad altri sottossidi non arrivando però alla forma zione di rame metallico, ma nel caso di Ag, Au, Hg si può anche arrivare agli elementi metallici ciò che avviene parzialmente in speciali condizioni di concentrazione e in certe fasi delle reazioni anche occasionando brusche diminuzioni della velocità di reazione.

Appare dunque un significante parallelismo fra l'azione catalitica di ossidi superiori e perossidi per metalli pari come Cr, Mn, Fe ecc. e di sottossidi per metalli dispari quali Cu, Ag, Au, Hg.

Ciò porta ancora qualche appoggio a idee da noi espresse (7) sulla controversia questione della forma limite nel sottogruppo del rame, argento e oro. E' noto la difficoltà che presenta il comportamento di questi metalli nella classificazione periodica, poichè il dire che Cu e Au danno CuO e Au_2O_3 salificabili perchè subiscono l'influenza degli elementi dell'ottavo gruppo è come non dir nulla ed occorre, per comprendere la cosa, allargare la definizione e il concetto di forma limite considerando questa non solo come il limite massimo salificabile raggiunto in molti casi per successive ossidazioni ma come il limite massimo salificabile raggiunto per successive, si potrebbe dire, metallizzazioni. Il cromo e il manganese p. es. danno per ossidazioni anzitutto forme inferiori che disimpegnano nel sistema particolari funzioni di collegamento, poi per ulteriori ossidazioni si raggiunge la forma limite del gruppo, poi finalmente, continuando l'ossidazione, s'arriva a perossidi.

Invece p. es. nel caso del rame l'ossidazione conduce direttamente all'ossido superiore che serve in realtà di collegamento coll'ottavo gruppo e invece per metallizzazione (CuO + Cu) dà Cu_2O forma limite del gruppo e per ulteriori metallizzazioni sottossidi come p. es. Cu_4O.

Sorpassando la forma limite Cu, Mn, Fe ecc. danno perossidi; Cu, Ag, Au danno sottossidi. I primi per azione di acidi danno sali normali e ossigeno, i secondi per azione di acidi danno sali normali e metalli liberi.

Questo parallelismo, potremmo dire, fra perossidi e sottossidi si mette in particolare evidenza con H_2O_2 la quale si presta colla sua azione ossidante e riducente secondo i casi a portare gli ossidi a quel grado massimo d'ossidazione o metallizzazione a cui, in relazione alla

(7) Trattato di Chimica Generale e Inorganica, 425.

loro posizione, gli elementi tendono. Colla sua azione ossidante porta elementi ossidabili come Cr, Mn, alle forme limiti e le fa anche oltrepassare fino ad arrivare a perossidi; colla sua azione riducente agisce su elementi poco ossidabili come Cu e Au (che più che acquistare ossigeno hanno attribuito a perderne) portandoli a forme inferiori rappresentanti la forma limite ed oltrepassandola fino a dare sottossidi.

L'azione catalitica dei perossidi e sottossidi, certo connessa a un trasporto d'ossigeno, si deve all'oscillazione, per così dire, dell'ossigeno fra ossidi e perossidi nel primo caso e ossidi e sottossidi nel secondo. Con Cr, Mn, Fe ecc. si formeranno in una prima fase perossidi a spese di H_2O_2; poi i perossidi colla stessa H_2O_2 daranno ossido e O_2 (da copulazione di O di H_2O_2 e del perossido); con Cu, Ag, Au reagendo gli ossidi con H_2O_2 daranno sottossido e O_2 (da copul. O dell'ossido e di H_2O_2) e poi i sottossidi per azione di H_2O_2 riformeranno gli ossidi normali.

Pisa. — Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico. Maggio 1924.

DENINA E. — Indroduzione ad una teoria generale delle forze elettromotrici [1].

Valendosi del concetto di « complessità di fase » Smits [2] è riuscito recentemente ad elaborare una brillante teoria dei fenomeni allotropici. Secondo questa teoria le sostanze chimicamente definite come ad un solo componente sono in realtà costituite di più specie di monadi (pseudo-componenti) [3], capaci di reagire tra loro e di mettersi in equilibrio interno secondo la legge delle masse. La proiezione delle linee

[1] Mi è caro esprimere qui la mia affettuosa riconoscenza al prof. Oscar Scarpa, Direttore del Laboratorio, che sempre mi diresse con tanta bontà, e all'ing. Giulio Colombo, che mi fu largo di aiuti preziosi. [2] *A. Smits*, La Théorie de l'Allotropie. Trad. J. Gillis, Gauthier-Villars, Paris 1923 [3] Di cui è possibile tracciare il diagramma di stato, retto dalla legge delle fasi, come se si trattasse di componenti indipendenti, nel senso di Gibbs.

di equilibrio omogeneo di tali sistemi sul piano P, T dà precisamente il diagramma unario, usualmente noto.

Si possono così prevedere gli spostamenti dei punti di solidificazione, di fusione, di transizione, la variazione della tensione di vapore, della solubilità, e in genere tutte le anomalie dipendenti dalle velocità di raffreddamento, l'influenza della « vita anteriore », la formazione di fasi metastabili per cristallizzazione lenta, ecc.

La legge degli stadi di trasformazione di Ostwald assume un nuovo significato, il comportamento in presenza di solventi viene completamente dilucidato, la piroforia spiegata.

I fenomeni di essiccamento intensivo del Baker ricevono una interpretazione originale. e costituiscono nello stesso tempo il miglior campo di prova della teoria.

I fatti sperimentali la confermano daltronde tutti pienamente: e i sistemi: fosforo, cianogeno, zucchero di latte, aldeide, joduro di mercurio, ecc. ne sono argomenti, che convincono.

Particolarmente interessante è l'applicazione che lo Smits ne fa alla elettrochimica: egli considera i metalli come dissociati in joni ed elettroni, cui applica le leggi delle masse, considera contemporaneamente la presenza di elettroni liberi nelle soluzioni, in equilibrio cogli atomi neutri e cogli joni [1]: ed è alla coesistenza di tutte queste monadi che ricollega le proprietà chimiche ed elettrochimiche delle soluzioni. Egli definisce in corrispondenza il « prodotto » e il « quoziente di solubilità » i quali determinano i potenziali elettrolitici. Arriva così a interpretare in modo affatto originale i fenomeni di polarizzazione, sovratensione, passività, che ricollega coll'allotropia. E non mancano le conferme sperimentali specialmente col ferro e nikel.

La teoria inoltre si presta ancora ad ulteriori sviluppi e applicazioni, permettendo di riunire in un'unica concezione molti fenomeni ancora oscuri e disuniti.

Ricollegandomi a tali vedute, ho cercato di dare una teoria generale delle forze elettromotrici, in cui i fenomeni elettrochimici rientrano come caso particolare.

I. – 1. La conducibilità elettrica si ammette che nei metalli sia dovuta agli elettroni liberi, nei gas a elettroni e a particelle materiali negative e positive (joni gazzosi), nelle soluzioni agli joni caratteristici degli elettroliti. I corpi sono perciò di solito divisi in conduttori (di prima classe (metalli), di seconda classe (elettroliti), e gazosi), contrapposti ai dielettrici, o isolanti. Tale distinzione è comoda, ma non trova

(1) Tali concetti verranno sviluppati ulteriormente nel paragrafo seguente.

riscontro cbe nella diversa mobilità dei corpuscoli, che trasportano la elettricità, essendo gli elettroni, nei metalli, liberi mobilissimi, mentre gli joni, più o meno vincolati alle molecole neutre, sono diversamente lenti e, nei dielettrici, joni ed elettroni sono pressoccbè immobilizzati. Essa però non corrisponde a nessuna differenza essenziale: anche i dielettrici possono benchè minimamente condurre con lenta elettrolisi ([5]), certi ossidi hanno una conducibilità mista, in parte metallica e in parte elettrolitica ([6]), nelle soluzioni di metalli alcalini in ammoniaca liquida ([7]) si trovano joni e elettroni: la stessa legge di Volta, che si cita come caratteristica dei conduttori di prima classe, si può estendere, come vedremo, a qualsiasi circuito in equilibrio (cioè a configurazione immutabile nel tempo) ([8]): in conclusione ogni corpo contiene particelle elettrizzate in vario numero e di varia grandezza — joni ed elettroni ([9]) — che sotto l'azione del campo elettrico tendono a muoversi, trovando resistenze diverse, e perciò con mobilità diversa.

E' la convezione di tali particelle che dà origine al fenomeno della « corrente elettrica ». Per qualunque corpo la conducibilità σ può quindi mettersi sotto la forma $\sigma = \Sigma \frac{N_i q_i^2}{K_i}$ (dove N_i è il numero, q_i la oarica, K_i il coefficiente di proporzionalità tra velocità e resistenza d'attrito di ciascun jone) ([10]).

Cosi può definirsi nel modo più generale come « numero di trasporto » di un jone il rapporto tra la quantità di elettricità che esso trasporta nell'unità di tempo e l'intensità della corrente, cioè la quantità d'elettricità trasportata da tutti gli joni presenti

$$n_i = \frac{N_i q_i}{K_i} \Big/ \Sigma \frac{N_i q_i^2}{K_i}$$

([5]) *Warburg*, (Vetro) W. A., **21**, 622 (1884); *Heydweller*, *Kopfermann*, Ann. Phys. (4) **32**, 739 (1910); *Le Blanc*, *Kirschbaum*, Zeit. Phys. Chem., **72**, 468 (1910); *Saposchni-Kow*, (SiO_2) J. Soc. Phys. Chem. Russ., **42**, 376 (1910); **43**, 423 (1911): *Poole* (Vetro) Nature, **107**, 584 (1921); *Carvallo* (Liquidi) Ann. Physique (9) 1-2 (1914); *Friedrich von Rautenfeld*, Ann. Phys. **72**, 24, 617 (1923). ([6]) *Bose*, Ann. Phys. (4) **9**, 164 (1902). ([7]) *Krauss*, Am. Chem. Soc., **30**, 1323 (1908); **36**, 864 (1914); **43**, 749 (1921); **44**, 2529 (1921). ([8]) E, viceversa, rigorosamente, anche circuiti puramente metallici, ma a contatti ad es. tra amalgame o leghe di varia concentrazione, non obbediscono alla legge di Volta: e se questa appare verificata ugualmente, ciò significa solo che la f. e. m. totale è piccolissima ma non nulla. ([9]) Che nel seguito del lavoro compendieremo nella sola parola « jone ». ([10]) Tale formola si ricava facilmente scrivendo per ciascun corpuscolo l'eguaglianza delle forze agenti a regime, trascurando le forze d'inerzia, generalmente molto piccole.

che nel caso degli elettroliti diventa il numero di Hittorf. Evidentemente $\sum n_i = 1$.

2. E' ben noto il fenomeno della dissociazione e della solvatazione degli elettroliti. Così pure nei gaz elettroni, joni positivi e negativi sono soggetti a ricombinazioni e ad aggregazione con molecole neutre (analogia colla solvatazione) ecc.

Soluzioni metalliche come ad es. di sodio o potassio in ammoniaca liquida contengono joni positivi metallici ed elettroni, che si comportano come i due joni d'un sale ([11]). L'acqua, i sali fusi ([12]), si possono considerare solventi dissocianti di se stessi. L'analogia, ancora, sopra messa in evidenza, tra tutti i corpuscoli elettrizzati di qualunque fase, ci porta quindi ad ammettere tra questi esistano le stesse relazioni, che esistono tra gli joni di un elettrolita.

In conclusione perciò: « Qualunque corpo contiene joni di vario « segno, massa, mobilità ecc., capaci di reagire tra loro e colle mole- « cole neutre, secondo legge non ancora determinata, ma che in prima « approssimazione riterremo, per semplicità, quella delle masse » ([13]).

---

dato l'ordine delle velocità e delle masse. Con E indico la forza elettrica, con I la intensità della corrente, con v la velocità dei corpuscoli, quindi

$$Eq_i = K_i V_i I = \sum N_i q_i v_i = \sum \frac{N_i q_i^2}{K_i} E \text{ per } E = 1 \; I = \sigma = \sum \frac{N_i q_i^2}{K_i}$$

E a questa forma si riconduce anche la nota formola relativa agli elettroliti

$$\lambda = \alpha c(u + v) = \alpha c F(v_1 h_1 + v_2 h_2)$$

dove v_1 e v_2 h_1 h_2 indicano rispettivamente valenze e mobilità di cationi e anioni $F =$ faraday, c le concentrazioni, α il grado di dissociazione, quindi $\alpha c = N_1 = N_2$, $v_1 F = q_1$ $v_2 F = q_2$ $\lambda = N_1 q_1 h_1 + N_2 q_2 h_2$: ed essendo ancora la mobilità definita come la velocità in campo unitario ($E = 1$), uguale cioè a $\frac{q}{K}$, è precisamente

$$\lambda = \sum \frac{N_i q_i^2}{K_i}$$

([11]) *Krauss*, loc. cit. ([12]) D'altronde già allo stato solido devono esistere joni liberi, cioè i sali devono già essere dissociati elettroliticamente. ([13]) La legge delle masse presuppone la validità delle leggi dei gaz perfetti, quindi nella maggior parte dei casi è certamente solo grossolanamente approssimata; basti ricordare come si applichi poco bene anche a molti elettroliti. Tuttavia formole più esatte, che cercassero ad es. di tenere conto dell'azione reciproca delle cariche tra gli joni. (Jahn,

Quindi si può estendere il concetto di grado di dissociazione: i metalli si possono considerare come elettroliti dissociati in joni metallici ed elettroni: la conducibilità può per tutti i corpi mettersi sotto la forma [14]

$$\sum N_i q_i h_i$$

introducendo per qualunque fase e qualunque jone il concetto di mobilità (h).

3. L'estensione delle leggi della dissociazione elettrolitica agli elettroni ha grande importanza per tutta la teoria, che finora li ha invece sempre considerati come chimicamente indifferenti e ha loro applicato senz'altro le leggi dello stato aeriforme. Si deduce subito che la temperatura e le altre condizioni fisiche debbono influire sul loro numero. Applicando le leggi sull'influenza dell'aggiunta di nuovi elettroliti, si possono così spiegare molti fenomeni presentati dalle leghe ecc. [15].

4. Non tutte le molecole neutre o gli joni dello stesso segno possono essere identici: sono possibili casi di isomeria, polimeria, ecc. Inoltre l'esistenza di elementi capaci di dare joni positivi e negativi [16]; la presenza di molecole, formate con atomi identici, che tutto porta a considerare come vere e proprie combinazioni, epperciò come dissociabili allo stesso modo delle altre molecole in joni di segno contrario, la presenza nei metalloidi di elettroni liberi e quindi di joni positivi, come la loro conducibilità, benchè minima, porta a credere, fanno accettare l'ipotesi che possano esistere joni metallici negativi e joni metalloidici positivi [17]. La differenza tra metalli e metalloidi non consiste quindi che nel rapporto delle concentrazioni di equilibrio tra gli joni dei due segni: rapporto che, attraverso agli anfoteri, passa per tutti i valori. Inoltre, data l'influenza di vari fattori sulle costanti di reazione, il carattere più o meno marcatamente metallico o metalloidico dipende dall'ambiente.

5. Data la coesistenza di joni di ambedue i segni, in equilibrio con gli elettroni liberi, è logico ammettere ancora la possibilità di atomi neutri, in equilibrio perfettamente analogo, intermedio ai primi.

Ghosh ecc.) o si fondassero su considerazioni puramente termodinamiche. (Bates) ecc., ci condurrebbero a calcoli estremamente complicati, forse ineseguibili. Del resto, come vedremo, le conclusioni non ne risulterebbero essenzialmente modificate, poichè importa sopratutto l'esistenza di una relazione tra le varie concentrazioni, più che la sua forma particolare. [14] Cfr. la nota precedente. [15] Come l'aumento di resistività (Guertler) per diminuzione di elettroni liberi ecc. [16] Ad es. I, S, As, Sb ecc. [17] Cfr. *Smits*, loc. cit. p. 206.

Questa ipotesi s'impone tanto più evidente, considerando le molecole risultanti da un equilibrio di combinazione di atomi, e a qualunque combinazione compete una costante di equilibrio non infinita: si può perciò considerare la dissociazione in atomi neutri, analoga a quella in joni.

Ciascuna monade deve poi essere presente nella fase in concentrazione minore di quella di « saturazione », altrimenti si separerebbe come fase a sè, e si avrebbe in corrispondenza uno spostamento continuo degli equilibrii, e decomposizione della prima.

In conclusione, ammessa l'esistenza di molecole e di atomi neutri (MR, M_1R_1, M, R, M_1, R_1 ecc.) di joni (M^+R^-,.... ecc.) in cui rientra anche l'elettrone θ, potendosi un atomo M o R indicare come ($M^+ + \theta$) o ($R^- - \theta$), di aggregati vari, di polimeri. di isomeri ecc., la composizione d'una fase qualunque risulta dalla coesistenza di più equilibri ([18]), che possono compendiosamente rappresentarsi collo schema della pagina seguente.

Tale complessità, per cui la fase consta apparentemente di più componenti (pseudo-componenti) provoca i fenomeni di allotropia (Smits).

6. Una difficoltà grave consiste nelle minime concentrazioni da attribuirsi talora ad alcune almeno delle monadi considerate (come ad esempio agli elettroni nelle soluzioni, agli atomi neutri liberi nei composti ecc.). Tale difficoltà è comune a molte altre questioni, come principalissima quella degli joni metallici in equilibrio con joni complessi, la cui minima concentrazione, calcolata, corrisponde però tanto bene alle f. e. m. di concentrazione sperimentali. Rimando perciò senz'altro, per tirannia di spazio, alle discussioni di Ostwald, Bodlander, Haber, Danneel, ecc. ([19]). Credo con Haber e Smits che i valori calcolati debbano considerarsi come valori puramente fittizi, ottenuti con estrapolazione illecita delle leggi approssimate tra ben altri limiti. Tuttavia, anche se non fisicamente certi, tali valori hanno pur sempre un senso ben determinato, e, date le relazioni esistenti, non possono che condurre a conclusioni esatte.

La stessa ipotesi degli elettroni e atomi liberi, ammessa per tutte le fasi, anche se non corrispondente al reale, non cesserà di valere, come un modello assai vantaggioso dei fenomeni sperimentali, tanto complessi, permettendone uno studio intimo e per così dire frazionato, nonchè un ordinamento sintetico e razionale. Ora la « comodità » di una ipotesi è la migliore ragione della sua plausibilità.

([18]) Di trasformazione tra i vari isomeri, di associazione in complessi vari, di dissociazione in joni di ambo i segni e in atomi neutri, alla lor volta in equilibrio con gli elettroni e con gl joni complessi, provenienti dalla dissociazione dei vari aggregati neutri. ([19]) Zeit. Elekt **10**, (1904).

$$\underbrace{\{(MR)_\alpha \rightleftarrows (MR)_\beta \rightleftarrows \ldots\}} \quad + \quad \underbrace{\{(M_1R_1)_{\alpha_1} \rightleftarrows (M_1R_1)_{\beta_1} \ldots\}} \rightleftarrows \underbrace{\{xMR.yM_1R_1) \ldots\}}$$

$$\downarrow\uparrow \qquad\qquad \downarrow\uparrow \qquad\qquad \downarrow\uparrow$$

$$\left(\begin{array}{ccccc} \{M^+_{\alpha'} \leftrightarrows M^+_{\beta'} \ldots\} & \underset{+\Theta}{\rightleftarrows} & \{M_{\alpha''} \rightleftarrows M_{\beta''} \ldots\} & \underset{+\Theta}{\rightleftarrows} & \{M^-_{\alpha'''} \rightleftarrows M^-_{\beta'''} \ldots\} \\ + & & + & & + \\ \{R^-_{\alpha_1'} \rightleftarrows R^-_{\beta_1'} \ldots\} & \underset{-\Theta}{\rightleftarrows} & \{R_{\alpha_1''} \rightleftarrows R_{\beta_1''}\} & \underset{-\Theta}{\rightleftarrows} & \{R^+_{\alpha_1'''} \rightleftarrows R^+_{\beta_1'''} \ldots\} \end{array}\right) + \left(\begin{array}{c} \ldots\ldots\ldots \\ \\ \ldots\ldots\ldots \end{array}\right) \rightleftarrows \left(\begin{array}{c} \ldots\ldots \\ \\ \ldots\ldots \end{array}\right)$$

II. – 1. Applicando lo schema descritto alla soluzione di un elettrolita MR — e per ciò basta sostituire a M_1R_1 la formola del solvente, ad esempio H_2O — siamo così condotti ad ammettere la coesistenza di joni semplici M^+, R^-, H^+, OH^-, $O^=$, M^-, R^+,... di solvati $(M.xH_2O)^+$, $(R.yH_2O)^-$, $(MR.zH_2O)$... di joni complessi (aM^+,bR^-,cH_2O) ecc. ecc., di atomi neutri M, R, H, H_2, O, O_2.... ecc. e di un certo numero, piccolo ma ben determinato, di elettroni θ.

Tra le n concentrazioni delle diverse monadi esistono naturalmente più equazioni, delle quali solo n indipendenti, che si ottengono scrivendo le relazioni di massa per tutti gli equilibri concomitanti possibili, la relazione di neutralità elettrica $\sum$ (cariche positive) = $\sum$ (cariche negative), cioè $\sum$ (concentrazioni joni positivi, moltiplicate per le relative valenze) = $\sum$ (concentrazioni analoghe negative), la relazione di origine degli atomi neutri e degli elettroni, derivando questi dalla decomposizione degli joni.

2. Aggiungendo alla soluzione un nuovo sale, e quindi altri joni e altri atomi, ovvero anche un elemento puro, come fase indipendente — che subito satura la soluzione di atomi neutri, e, per le reazioni mmesse, forma certamente pure joni — gli equilibrii risultano a foi·tiori modificati, le equazioni scritte variate, variate perciò le concentrazioni singole, e quindi pure — in generale — il « tenore elettronico » ([20]).

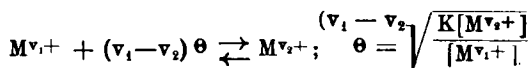
Questo risulta determinato dal rapporto tra le concentrazioni di un atomo neutro e dell'ione corrispondente in base alle relazioni: ad es.

$$M^+ + v\theta = M \text{ da cui si deduce } \sqrt[v]{\frac{K[M]}{[M^+]}} = [\theta]$$

dove v è la valenza, K la costante di equilibrio e le parentesi quadre indicano al solito concentrazioni « molecolari » (molecole diviso volume). Se perciò [M] è quella di saturazione, cioè se esiste l'elemento puro come fase a sè, e se [M+] è abbastanza grande, il tenore elettronico non può mutare sensibilmente, senza reazioni apprezzabili, che alterino contemporaneamente di molto [M+].

([20]) Questo può inoltre venire influenzato da fenomeni di adsorbimento, per aggiunte di altre fasi a grandi superfici di contatto, come pure per intervento di nuovi parametri indipendenti, capaci di agire sugli equilibri: come campi magnetici, energia radiante, ecc.

Così, se esistono in quantità importante più joni dello stesso elemento, ma a diverse valenze: ad es.

$$M^{v_1+} + (v_1 - v_2)\,\theta \rightleftarrows M^{v_2+}\,; \quad \theta = \sqrt[(v_1 - v_2)]{\frac{K[M^{v_2+}]}{[M^{v_1+}]}}$$

Se invece [M] non è quella di saturazione, anche se [M+] sia grande, nè esistano altre concentrazioni, abbastanza costanti, capaci di fissare θ, essendo il numero di atomi neutri disciolto generalmente piccolissimo, bastano perturbazioni lievi, inapprezzabili, per cambiarne il valore, ed influire sensibilmente su θ.

Vedremo in seguito l'importanza di queste considerazioni sugli equilibrii elettrochimici, dando ragione dell'instabilità elettromotrice degli elettrodi così detti indifferenti, e rendendo viceversa conto del potenziale ben definito di ossidazione e riduzione, il quale viene così ad assumere un significato ben preciso.

3. Come abbiamo accennato, esiste un equilibrio di dissociazione tra un composto MR e i suoi atomi M e R: la concentrazione di questi poi dipende dal tenore elettronico in relazione colle concentrazioni degli joni corrispondenti: quindi a parità di queste ultime, quando il tenore elettronico ad es. cresca, diminuisce in corrispondenza la concentrazione dell'atomo metallico, cresce quella del metalloide, onde mantenere invariati i prodotti della legge di masse.

Ora la « stabilità » di un composto dipende dal rapporto delle concentrazioni dei suoi atomi liberi a quella di saturazione: se una di quelle giunga a superare questa, l'elemento si separa: si ha la « decomposizione » ([21]).

L'aggiunta di sostanze, anche apparentemente indifferenti, alterando il numero degli elettroni, può quindi stabilizzare o provocare la decomposizione di un composto, secondo se viene favorita la concentrazione dell'elemento più o meno lontano dalla saturazione (fenomeni catalitici).

4. Le reazioni così dette di doppio scambio e di precipitazione avvengono tra joni, quelle di ossidazione e di riduzione in modo perfettamente analogo tra joni ed elettroni ([22]): i fenomeni di decomposi-

([21]) Così AuBr, AuI, AuCl, preparabili per via secca, in soluzione si decompongono, [Au], corrispondente all'equilibrio, superando il valore di saturazione in acqua.

([22]) Basta pensare alla loro definizione stessa: l'ossidazione consiste nel passaggio di un jone positivo a una valenza maggiore, o di un jone negativo a una valenza minore, cioè nella sottrazione di un elettrone, viceversa la riduzione. L'atomo si può considerare come un jone a valenza nulla.

zione o di formazione diretta di un composto dagli elementi, come pure l'elettrolisi, l'attacco di un acido o le reazioni in genere di sostituzione, consistono tutti in ossidazioni e riduzioni contemporanee, quindi dipendono dalla concentrazione degli elettroni.

Si comprende quindi come questi abbiano [23] un'importanza grandissima, tanto da poter dire che un reagente è caratterizzato dal suo « tenore in elettroni » [32]: quello che ha un tenore maggiore riduce quello che l'ha minore, mentre quello viene ossidato da questo, come è facile rendersi conto dagli equilibrii di cui si è trattato. Così il bromo viene spostato dal cloro in soluzione concentrata di bromuro, perchè la concentrazione di elettroni, relativa al bromo saturo in soluzione concentrata di joni Br—, è maggiore di quella relativa al cloro in presenza di pochi joni Cl—, quindi gli elettroni, provenienti dalla « dissociazione » di joni Br—, vanno man mano combinandosi con atomi Cl, finchè i due tenori non si siano eguagliati, cioè i due ossidanti $-Br_2$ in presenza di bromuro e Cl_2 in presenza di cloruro non abbiano raggiunto la medesima « forza ».

Così ancora una soluzione di sali ferrosi e ferrici in date concentrazioni, a tenore elettronico ben determinato

$$\theta_{Fe} = K_{Fe} \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]}$$

reagisce con una soluzione di sali stannosi, stannici a tenore

$$\theta_{Sn} = \sqrt{K_{Sn} \frac{[Sn^{++}]}{[Sn^{++++}]}}$$

avendosi aumento di joni ferrici e stannosi (ossidazione della prima, riduzione della seconda) se

$$\theta_{Fe} > \theta_{Sn}$$

viceversa di ferrosi e stannici se

$$\theta_{Sn} > \theta_{Fe}$$

(23) Anche se li si volesse considerare solo come fittizi, le conclusioni cui conducono, dato le relazioni tra le costanti d'equilibrio, sono certo esatte, mentre per la loro generalità tutte le reazioni vengono sintetizzate in un modello chiaro e semplicissimo.

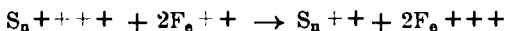
e raggiungendo l'equilibrio solo quando

$$\theta_{Fe} = \theta_{Sn}$$

corrispondente alla condizione, a priori esprimibile colla legge delle masse

$$\frac{[Fe^{++}]^2}{[Fe^{+++}]^2} \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} = \frac{K_{Sn}}{K^2_{Fe}} = K$$

considerando la reazione complessiva, grezza, fra joni

$$Sn^{++++} + 2Fe^{++} \rightarrow Sn^{++} + 2Fe^{+++}$$

Un metallo M, a contatto di una soluzione di sale MR, in presenza del metalloide libero R, si scioglie con formazione di nuovo sale se

$$\left(\theta_M = K_M \frac{[M]}{[M^+]}\right) > \left(\theta_R = K_R \frac{[R^+]}{[R]}\right):$$

gli elettroni, ceduti da atomi M, servono a ridurre R.

Così si spiega come polvere di rame immersa in acqua, in presenza di zolfo passi allo stato di solfuro ([24]) poichè

$$\left(\theta_{Cu} = K_{Cu} \frac{[Cu]}{[Cu^+]}\right) > \left(\theta_S = \sqrt{K_S \frac{[S^=]}{[S]}}\right)$$

dove $[Cu]$, $[Cu^+]$, $[S^=]$, $[S]$ sono quelle di saturazione del rame, del solfuro, dello zolfo, epperciò non è mai possibile l'eguaglianza: le piccole velocità di reazione si spiegano colle piccole concentrazioni e minime diffusibilità degli atomi e degli elettroni, ma il meccanismo non differisce affatto dalla formazione di $ZnCl_2$, ad es., dagli elementi.

Qualora un ossidante sia vicino al punto di decomposizione, cioè la concentrazione di un suo elemento sia assai prossima al valore di saturazione, l'aggiunta di un ossidante più « forte », sottraendo elettroni, può provocare la decomposizione del primo contemporaneamente alla

([24]) *Moissan*, Traité de Chimie Minérale, t. V, 67; Nuova Enciclopedia, XI 103 e 713, (1921). Molti metalli presentano lo stesso fenomeno: ricordo il ferro, che dà luogo a grande elevazione di temperatura (cfr. *Gautier e Charpy*, Leçons de Chimie p. 218).

riduzione del secondo: così $KMnO_4$ si riduce reagendo con H_2O_2, mentre questa si decompone sviluppando ossigeno, la cui concentrazione viene aumentata dalla sottrazione di elettroni, effettuata dal permanganato.

Due metalli M e M_1 a valenza v e v_1, contemporaneamente immersi nella soluzione di due loro sali MR e M_1R, vi determinano, saturandola di atomi neutri, due concentrazioni di elettroni, in generale diverse.

$$\theta_M = \sqrt[v]{\frac{K[M]}{[M+]}} \qquad \theta_{M_1} = \sqrt[v_1]{\frac{K_1[M_1]}{[M_1+]}}$$

perciò l'uno agisce da ossidante, l'altro da riducente: il primo si deposita, il secondo passa in soluzione, poichè gli joni dell'uno si « ricombinano » cogli elettroni provenienti dalla « dissociazione » degli atomi dell'altro; in altre parole il metallo cui compete un tenore elettronico minore, viene « *spostato* » dall'altro, finchè le concentrazioni degli joni in soluzione diventino tali da uguagliare le loro forze, quando

$$\theta_M = \theta_{M_1}$$

L'attacco di un metallo con un acido (e anche con acqua) si può considerare dal medesimo punto di vista: finchè

$$\theta_M > \theta_{H_2}$$

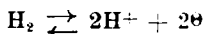
l'attacco avviene e idrogeno neutro si libera. Naturalmente il tenore elettronico relativo all'idrogeno dipende dalla pressione di questo, di cui è anzi funzione crescente: quindi, perchè l'attacco sia rapido, occorre che $\theta_{H_2} < \theta_M$ almeno alla pressione atmosferica — astrazione fatta dai fenomeni di sovratensione e di passività, su cui ritornerò in altra nota —, altrimenti la velocità della reazione dipende da quella di diffusione dell'idrogeno, la concentrazione di questo mantenendosi di poco inferiore a quella, per cui

$$\theta_{H_2} = \theta_M$$

L'azione dei depolarizzanti consiste nel mantenere nel liquido un tenore elettronico θ minore di θ_M: onde la concentrazione dell'idrogeno non può mai superare il limite per cui

$$\theta_{H_2} = \theta$$

giacchè allora il depolarizzante reagisce cogli elettroni provenienti dalla dissociazione

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2\theta$$

5. Poichè, come dimostrerò nella nota seguente, la differenza di potenziale dipende dal tenore elettronico della soluzione a contatto dell'elettrodo, la teoria inquadra in unica concezione i potenziali elettrolitici dei metalli e quelli di ossidazione e riduzione, che appaiono così tutti « misura » della « forza » ossidante e riducente, donde i noti rapporti tra le proprietà chimiche ed elettrochimiche.

6. Cito ancora come la teoria elettronica delle soluzioni permette di spiegare il fenomeno di elettrostenolisi di Becquerel ([25]), e, probabilmente, anche tutti i fenomeni analoghi durante il passaggio di corrente: infatti, sia considerando la membrana come dotata di permeabilità selettiva, sia come una fase distinta, entro cui si sciolgano e diffondano diversamente le varie monadi, essa può aumentare la concentrazione di elettroni in modo tale da provocarne la combinazione con joni metallici.

7. Quando vi sieno in soluzione quantità sufficienti di monadi capaci di rifornire elettroni, man mano vengano assorbiti dalle riduzioni, le reazioni continuano in tutta la massa della soluzione: mentre se provengono dalla piccola solubilità di altre fasi, si localizzano immediatamente alle superfici di contatto.

III. - 1. Qualunque fase contiene dunque corpuscoli elettrizzati di vario segno: finchè essi restano omogeneamente distribuiti i campi elettrici relativi si neutralizzano a vicenda, e il potenziale risultà ovunque identico. Appena comincino ad agire forze disuguali, subito avviene una scompensazione delle cariche, nasce un campo elettrico risultante, che reagisce e tende ad equilibrare le diversità delle forze applicate: il potenziale varia da punto a punto: nasce una forza elettromotrice ([26]).

Effettivamente il potenziale non è mai uniforme in tutta una fase: esistono sempre almeno forze di tensione superficiale, che creano un campo elettrico, e una differenza di potenziale tra la superficie e l'in-

([25]) *Girard* e *Platard*, J. Chim. Phys. Oct., p. 378 (1923) ([26]) Reciprocamente, qualunque f. e. m. presuppone un sistema di forze agenti sugli joni, poichè questi sono sollecitati certamente almeno da forze elettriche, dovute alla differenza di potenziale, le quali se non fosseso equilibrate, s'annullerebbero immediatamente. La stessa « caduta ohmica » risulta dall'equilibrio colle resistenze passive (proporzionali alle velocità, e quindi alla « corrente »).

terno. Strettamente in relazione con queste le forze di ripartizione, che variamente sollecitano le monadi al contatto di due fasi: il contatto fa variare la tensione superficiale, variare quindi le quantità adsorbite, in relazione colle variazioni contemporanee delle concentrazioni nell'interno di ciascuna fase: il potenziale varia dall'interno dell'una alla superficie di contatto, all'interno dell'altra. All'equilibrio devono essere soddisfatte tanto le condizioni di adsorbimento che di ripartizione. Nel periodo di assestamento si aggiungono le forze di attrito, dovute al moto delle monadi, e proporzionali alle velocità: naturalmente queste essendo talora piccolissime, sono frequenti i casi di equilibrio apparente, l'adsorbimento effettuandosi in modo assai più rapido ed apprezzabile della ripartizione.

Le forze centrifughe e gravitazionali hanno pure valore differente per ogni monade, essendo funzioni della massa.

Tutte queste forze sono di natura statica, indipendenti dallo stato di quiete o di moto delle monadi: permangono anche all'equilibrio, ed influiscono sulla configurazione di questo: le forze elettromotrici, da esse generate, sono perciò costanti nel tempo.

Quando invece le monadi siano comunque sollecitate a muoversi, anche se da forze uguali, subito compaiono resistenze passive, in generale ben diverse, donde un campo elettrico di compenso. Queste forze elettromotrici, che si possono dire « dinamiche », richiedono per loro natura uno stato di moto, quindi si presentano solamente: o nei periodi di assestamento — e sono allora variabili col tempo — o di regime — e allora si conservano inalterate, soltanto finchè si mantenga tale la configurazione delle forze agenti ([27]). — Su una carica in moto può inoltre agire ancora un campo magnetico. Il moto può essere provocato da forze di natura osmotica, dovute a una distribuzione non uniforme, sia delle concentrazioni ([28]), che delle temperature ([29]) o di natura elettrica (corrente) ([30]). Agli effetti del campo magnetico poi basta un movimento complessivo di tutta la fase, di natura meccanica, ciascun jone potendo così reagire col campo.

Se il campo è variabile, prendono origine forze elettromotrici, indipendentemente da ogni altra forza applicata.

Gli equilibri tra le varie monadi dipendono naturalmente dai vari parametri indipendenti, che definiscono il sistema: quindi il campo

([27]) Un regime, per il secondo principio di termodinamica, non può sussistere, se non vi è contemporanea degradazione di energia. ([28]) Il campo magnetico agendo su un elettrolita in diffusione deve generare una f. e. m. trasversale, certo però assai esigua. ([29]) Effetto *Nernst-Ettinghausen, Corbino*. ([30]) Effetto *Hall*.

magnetico, l'energia radiante ecc. ecc. esercitano una grande influenza su tutte le forze elettromotrici.

Le varie forme di elettrizzazione: per strofinio (triboelettricità [31]), per variazione di temperatura (piroelettricità), l'attinoelettricità, la fotoelettricità ecc. si riconducono probabilmente tutte a uno dei tipi detti.

In conclusione le forze elettromotrici si possono classificare:

- Forze elettromotrici
  - Di origine magnetica
    - Campo magnetico variabile
    - Campo magnetico costante agente su joni in moto per forze
      - meccaniche
      - osmotiche
        - temperatura costante
        - termiche
      - elettriche
  - Di origine non magnetica
    - Statiche (o di equilibrio)
      - Di contatto
      - Di massa (gravitazionali e centrifughe)
    - Dinamiche
      - Di assestamento (variabili col tempo)
        - diff. a temp. cost.
        - termiche (periodo iniziale)
      - Di regime (stazionarie)
        - termiche

In conclusione si ammetteranno esistere in qualunque fase varie specie di monadi, in equilibrio di dissociazione, aggregazione, ecc., le quali comprendono anche joni ed elettroni. La loro diversa mobilità differenzia i vari conduttori.

Dalle reazioni tra joni ed elettroni si originano joni a diversa valenza, atomi e molecole neutre, donde i fenomeni di ossidazione, riduzione, decomposizione ecc.

In particolare ogni soluzione sarà caratterizzata da un determinato « tenore elettronico » [32], indice della « forza ossidante o riducente », e il potenziale elettrolitico risulta funzione di tale tenore.

[31] Cfr. *Perucca*, Nuovo Cimento **21**, 34-50, 275-301 (1921); **22**, **55-67** (1921.

[32] Indico con la parola « tenore elettronico » la concentrazione in elettroni liberi.

Quaudo sugli joni e gli elettroni agisca un sistema di forze disuguali, allora e allora soltanto, nasce una forza elettromotrice, dovuta alla scompensazione delle cariche. Il campo elettrico che ne risulta reagisce alla diversità delle forze in gioco, sollecitando in senso opposto gli joni di segno contrario. In ogni istante le forze applicate devono equilibrare le forze di attrito (nulle solo in caso di quiete) e le forze elettriche. Se le forze applicate sono o possono diventare uguali e contrarie, è possibile una configurazione di equilibrio, che annulli ogni campo di forze risultante, e quindi ogni moto; se invece esse hanno ugual senso, o sono differenti, non si può che raggiungere un regime ([33]).

Nel periodo di assestamento poi, il campo, e quindi la forza elettromotrice, vanno continuamente variando nel tempo.

Il lavoro di cui la presente nota è l'introduzione è dedicato alle forze elettromotrici di origine non magnetica, che si possono chiamare « forze elettromotrici in campo magnetico nullo » ([34]). La teoria ne sarà svolta in note successive, seguendo la classificazione data.

Le forze elettromotrici di natura termica ci daranno occassione di spiegare il meccanismo e le anomalie del fenomeno di Soret.

Torino. — Laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico. Marzo 1924.

CHARRIER G. e BERETTA A. — Preparazione dell'acido difenico (O_2—difenildicarbossilico).

E' noto che i metodi di preparazione dell'acido difenico si fondano pressochè tutti ([1]) sull'ossidazione del fenantrenchinone, composto facilmente ottenibile dal fenantrene per azione della miscela cromica bollente.

L'ossidazione del fenantrenchinone, quando si effettua in soluzione alcalina, è sempre accompagnata dalle reazioni secondarie che portano

([33]) Questo si vedrà meglio in seguito, studiando i singoli casi. ([34]) Effettivamente il campo magnetico terrestre esiste sempre, ma per il nostro caso è generalmente trascurabile.

([1]) Il metodo di Vorländer e Meyer (Ann., **320**, 138 [1902]) dall'acido antranilico diazotato per riduzione con soluzione ammoniacale di sali ramosi in presenza di idrossilamina (ricavo 76,5 %, in acido difenico) e quello di Ullmann e Meyer. col quale si ottiene col ricavo dell'82 %, l'estere dimetilico dell'acido difenico dall'estere dimetilico dell'acido o-iodobenzoico per azione della polvere di rame a 250-260°, sono poco usati per la relativa difficoltà di preparare le sostanze di partenza.

al difenilenchetone (fluorenone) passando per il composto intermedio, l'acido difenilenglicolico.

Se l'ossidazione invece si fa avvenire in soluzione acida, ad es. come generalmente è consigliato, colla miscela cromica bollente, la trasformazione del fenantrenchinone è molto lenta e l'acido difenico risultante in un primo tempo, in parte si trasforma in acido ftalico il quale, come è noto, viene con gran facilità dalla miscela cromica bruciato completamente in anidride carbonica ed acqua.

I vari metodi proposti presentano perciò un ricavo relativamente scarso che varia dal 20 al 50 % circa del fenantrenchinone ossidato.

Ultimamente Bischoff e Adkins ([2]) hanno descritto una modificazione del metodo di ossidazione del fenantrenchinone colla miscela cromica che porterebbe ad un ricavo dell'85 % in acido difenico, ma noi ripetendo molte volte accuratamente la preparazione secondo i detti autori non abbiamo potuto confermare i loro dati e come media di diverse prove meglio riuscite abbiamo avuto un rendimento di circa il 50 %. Ciò non ci maraviglia, perchè anche H. W. Underwood jr. e E. L. Kochmann ([3]) ebbero a constatare che i dati di Bischoff e Adkins sulla costituzione e proprietà delle fenol- e resorcin difeneine erano inesatti. Occorrendoci per ricerche in corso in questo laboratorio una notevole quantità di acido difenico, dopo avere constatato la poca resa dei metodi basati sull'ossidazione del fenantrenchinone finora in uso, di esecuzione anche incerta e di lunga durata, abbiamo finalmente trovato le condizioni nelle quali il permanganato potassico in soluzione alcalina, che si dimostra senza azione sull'acido difenico, ossida con una grande rapidità il fenantrenchinone, trasformandolo con un ricavo soddisfacente in acido difenico. Seguendo le indicazioni date più sotto, si può ottenere un ricavo di acido difenico, che, riferito al fenantrene di partenza per la preparazione del fenantrenchinone, giunge al 60 % ed è quindi circa il 41 % del ricavo teorico.

La grande convenienza del metodo di preparazione dell'acido difenico, che descriviamo, consiste nell'impiego del fenantrenchinone greggio, come risulta direttamente dall'attacco della miscela cromica sul fenantrene. Si realizza in questo modo una notevole economia di tempo nella preparazione, non dovendosi purificare il fenantrenchinone attraverso al composto bisolfitico e si ha un prodotto che viene attaccato con maggior facilità dal permanganato potassico.

L. Ojster e H. Adkins ([4]) danno come ricavo in fenantrenchinone puro (dal composto bisolfitico) il 53 % del fenantrene impiegato; dal

([2]) J. Am. Chem. Soc., 45, 1030 (1923). ([3]) J. Am. Chem. Soc., 45, 3071 (1923).
([4]) J. Am. Chem. Soc., 43, 208 (1921).

fenantrenchinone per ossidazione con soluzione bollente di bicromato potassico e acido solforico prolungata per sei ore ottengono il 53 % di acido difenico. Tale ricavo in acido difenico riferito al fenantrene arriverebbe appena al 28 %, mentre col metodo da noi descritto, col quale si evita anche la purificazione del fenantrenchinone, si ottiene, partendo da fenantrene puro, circa il 60 % in acido difenico cristallizzato fusibile a 226-227°, riferito al fenantrene di partenza. Abbiamo pensato di ovviare alla parziale trasformazione del fenantrenchinone in acido difenilenglicolico, che colle soluzioni acquose diluite degli alcali caustici in assenza di permanganato avviene quasi quantitativamente, e successiva ossidazione di questo acido in difenilenchetone, impiegando il per manganato potassico in soluzione neutra o meglio ancora per escludere completamente la presenza di un alcali capace di produrre la reazione secondaria, il permanganato di calcio. Ma nel primo caso il ricavo in acido difenico fu inferiore alla media e col permanganato di calcio la ossidazione non portò che in minima parte all'acido difenico, formandosi invece un altro composto, di cui verrà trattato in seguito. Abbiamo poi studiato l'ossidazione del fenantrene colla soluzione alcalina di permanganato potassico e abbiamo potuto osservare che in queste condizioni questo idrocarburo per attacco sufficientemente prolungato può fornire notevoli quantità di acido difenico.

Inoltre sottoponendo all'ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina il prodotto risultante dalla riduzione del fenantrene sciolto in alcool amilico con sodio (prodotto contenente probabilmente due tetraidrofenantreni e dell'esaidrofenantrene, p. f. verso 0°, p. e. da 300° a 310° a 755 mm.) non abbiamo finora riscontrato come prodotti di ossidazione che dell'acido difenico, mentre si sperava secondo le osservazioni di Braun v. J. [5] di poter ottenere qualche analogo nella serie naftalinica dell'acido ftalonico.

PARTE SPERIMENTALE.

1. - Ossidazione del fenantrenchinone con soluzione alcalina di permanganato potassico.

Il fenantrenchinone greggio ancora umido, ottenuto da gr. 50 di fenantrene puro Kahlbaum p. f. 97-98°, col metodo solito di ossidazione con miscela cromica bollente (gr. 50 di fenantrene, gr. 300 di bicro-

(5) Ber., 56, 2332 (1923).

mato potassico aggiunto in due volte, gr. 460 di ac. solforico conc. diluiti con 750 cc. di acqua: resa del fenantrenchinone greggio, disseccato dopo accurato lavaggio, gr. 50 circa) si sospende in una soluzione di 100 gr. di permanganato potassico e 25 gr. di idrato sodico in circa 4500 cc. di acqua, posta in un ampio pallone od anche in una capsula di porcellana e il tutto si riscalda per cinque ore su bagnomaria bollente, agitando di tanto in tanto energicamente. Il fenantrenchinone passa rapidamente in soluzione, separandosi abbondantemente dell'idrato di perossido di manganese. Quando tutto il fenantrenchinone è sciolto, il che si verifica generalmente con un riscaldamento da 4 a 5 ore, si decolora con poco alcool il permanganato in eccesso, si filtra dall'idrato di perossido di manganese e il filtrato concentrato al volume di circa un litro, si precipita bollente con un lieve eccesso di acido cloridrico al 20 %. Si forma subito un precipitato cristallino in fogliette bianco-paglierino, che per raffreddamento aumenta notevolmente. Raccolto dopo raffreddamento, dalle acque madri per concentrazione si può avere una nuova cristallizzazione, riducendole ad un terzo di volume. Aggiunti questi nuovi cristalli ai primi, si può ottenere da essi subito l'acido difenico puro in fogliette bianche lucenti fusibili a 227-228°, con una cristallizzazione dall'acqua bollente, usando come decolorante un carbone vegetale che si trova in commercio col nome di *carboraffina* e che presenta un potere decolorante molto superiore al comune carbone animale. Il ricavo in acido difenico puro secondo le varie preparazioni oscilla tra gr. 28 e 32. Si può ritenere come media gr. 30 circa, corrispondenti quindi al 60 % del fenantrene impiegato.

L'acido difenico fusibile a 227-228° venne trasformato secondo il metodo di Graebe e Aubin con anidride acetica in anidride difenica, la quale venne subito ottenuta allo stato di purezza in aghi prismatici, incolori, fusibili a 213° (¹).

2. – Ossidazione del fenantrenchinone con soluzione acquosa di permanganato potassico.

Ossidando nelle stesse condizioni precedentemente descritte il fenantrenchinone colla sola differenza di non aggiungere alla soluzione acquosa di permanganato l'idrato sodico (gr. 25) impiegato nella reazione precedente, si ottiene dell'acido difenico in quantità inferiore a

(¹) Ann., **247**, 263 (1888).

quella ottenuta col metodo precedente: una parte dell'acido difenico rimane coll'idrato di perossido di manganese e la si può ottenere da questo estraendolo con soluzione acquosa diluita bollente di idrato sodico. Essendo il ricavo inferiore e il processo di estrazione dell'acido più lungo, questa modificazione in assenza di alcali libero del metodo di ossidazione non è per nulla vantaggiosa. Sostituendo al permanganato di potassio il permanganato di calcio si ottiene, assieme ad altre sostanze, in maggiore quantità un composto bianco, che cristallizza dall'alcool in lunghi aghi setacei, incolori, fusibili a 228°, privo di funzioni carbossiliche, di cui proseguiamo lo studio.

3. - Ossidazione del fenantrene con soluzione alcalina di permanganato potassico.

Trattando del fenantrene con soluzione ossidante alcalina della stessa concentrazione e nelle stesse condizioni descritte ad 1. per il fenantrenchinone, si ottiene in minor quantità dell'acido difenico puro, fusibile a 227-228°. Prolungando l'attacco per circa 60 ore si può ottenere circa il 40 % di acido difenico.

4. - Ossidazione degli idrofenantreni con soluzione alcalina di permanganato potassico.

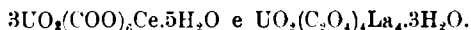
L'olio ottenuto per riduzione con sodio dal fenantrene disciolto in alcool amilico che si solidifica verso 0° e che bolle tra 300° e 310° (7), miscuglio di vari idrofenantreni, ossidato col metodo descritto precedentemente pel fenantrenchinone e pel fenantrene, fornisce in piccola quantità dell'acido difenico. Finora colle ricerche che stiamo eseguendo non è stato possibile isolare alcun altro acido.

Pavia. — Istituto di chimica generale della R. Università. Maggio 1924.

(7) *Bamberger* e *Lodter*, Ber., **20**, 3075, 3076 (1887).

CANNERI G. e FERNANDES L. — La separazione analitica delle terre rare dall'uranio. - Uranilsalicilati alcalini.

Secondo i più autorevoli trattati di chimica analitica la separazione delle terre rare dall'uranio può essere effettuata per precipitazione con ossalato alcalino in ambiente leggermente acido. Secondo alcuni Autori la separazione non è con questo metodo, quantitativa. Nilson (1) ritiene che l'ossalato, precipitando trascini sempre piccole quantità di uranio. Hauser (2) ha dimostrato invece che la precipitazione della terra non è completa perchè in parte resta in soluzione come componente di un sale complesso. L'Autore è riuscito infatti a isolare alcuni composti del tipo:

$$3UO_2(COO)_6Ce.5H_2O \quad e \quad UO_2(C_2O_4)_4La_4.3H_2O.$$

In base a tali risultati egli propose di eliminare la massima parte della terra con carbonato ammonico che non precipita l'uranio, indi precipitare la parte della terra rimasta in soluzione con acido ossalico.

Effettivamente tale modificazione non elimina del tutto l'inconveniente giustamente rilevato da Hauser perchè, come lui stesso ha riscontrato, la quantià di terra che resta disciolta è tanto maggiore quanto più elevata è la concentrazione dell'uranio nella soluzione. Ora quella porzione della terra che rimane disciolta in presenza di carbonato ammonico non viene precipitata dall'acido ossalico per concentrazioni piuttosto elevate di uranio rispetto a quella della terra.

Infatti non siamo mai riusciti, nelle numerose esperienze eseguite in presenza di sali di uranile, a ottenere la precipitazinne della terra con acido ossalico, dopo averne precipitata le massima parte con carbonato ammonico.

Potrebbe in tali condizioni sembrare superfluo il trattamento successivo con acido ossalico che diminuisce notevolmente la comodità e speditezza della separazione, ma, come è noto, la precipitazione delle terre coi carbonati alcalini non è affatto quantitativa.

Rimane perciò stabilito che, in presenza di un eccesso di sali di uranio rispetto al contenuto delle terre, il procedimento consigliato da Hauser non permette di realizzare alcun vantaggio di fronte al metodo

(1) Ber., **15**, 2. 2520 (1882). (2) Z. anorg. allgem. Chem., **47**, 677 (1905).

da lui modificato. Abbiamo allora rivolta la nostra attenzione allo studio di un metodo che si prestasse bene sia nel caso che prevalga la concentrazione della terra, sia nel caso in cui sia in eccesso l'uranio.

Considerando come l'uranio abbia tendenza a combinarsi con ossiacidi organici per dare degli eteropolicomposti sufficentemente stabili, ci è parso ragionevole ammettere che in tali condizioni, facendo parte di un ione complesso, l'uranio nè si legherebbe alla terra per dare gli uranil-ossalati, nè precipiterebbe in parte per trattamento della soluzione con acido ossalico.

Numerosi sono i complessi dell'uranio con gli ossiacidi organici, fra questi i più importanti sono: gli uranitartrati [3] e della serie aromatica gli uranilgallati [4].

Nessuno di questi due composti si presta però per lo scopo da noi desiderato, dando i sali delle terre rare dei complessi solubili — di cui si ignora la composizione — sia con l'acido tartarico, che con l'acido gallico.

L'acido salicilico, mentre con l'uranio dà il complesso uranilsalicilico, non si lega affatto con i sali delle terre rare per dare complessi solubili.

Questi composti presentano un elevato grado di complessità, il quale oltre che dal colore e dalle proprietà chimiche si può dedurre dai valori dell'abbassamento molecolare.

Essi si prestano quindi bene per la separazione analitica delle terre rare dall'uranio. Per tale separazione si opera come segue:

La soluzione debolmente acida si tratta a caldo con un eccesso di acido salicilico, poi si versa goccia a goccia ammoniaca in modo che il liquido assuma una bella colorazione rossa; non bisogna però aggiungere un eccesso perchè la soluzione deve essere sempre leggermente acida. Se divenisse alcalina, bisognerebbe aggiungere di nuovo acido salicilico sino a reazione acida. A questo punto si versa un piccolo eccesso di soluzione concentrata di ossalato ammonico, si fa bollire, si lascia depositare per qualche minuto il precipitato e si filtra lavando accuratamente con una soluzione di ossalato ammonico bollente. L'ossalato si calcina e si pesa. La soluzione contenente l'uranio si acidifica con acido cloridrico concentrato, si lascia raffreddare, si filtra per eliminare la massima parte dell'acido salicilico, si lava con acqua fredda e la soluzione si porta a secco con acido nitrico in capsula e si calcina

[3] *Itzig.*, Ber., 34, 3822 (1901). [4] *Fernandes L.*, questa Gazzetta, 53. 518 (1923).

in fine su bagno di sabbia per eliminare la sostanza organica. Il residuo si prende con acido cloridrico, si fa bollire si filtra; la soluzione si tratta goccia a goccia con ammoniaca per precipitare il pirouranato ammonico.

Riportiamo una serie di valori ottenuti seguendo il metodo da noi esposto, operando sopra soluzioni di lantanio e uranio a titolo noto.

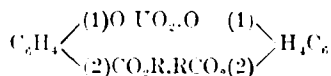
La_2O_3 teorico	La_2O_3 trovato	U_3O_8 teorico	U_3O_8 trovato
0,1032	0,1028	0.0752	0.0756
0,1135	0,1130	0,1822	0,1818
0,1218	0,1223	0,4511	0,4513
0,1061	0,1066	0,5112	0,5105

Uranilsalicilati.

Si formano come abbiamo precedentemente accennato, tutte le volte che si aggiunge il radicale dell'acido salicilico in una soluzione di un sale di uranile. La formazione del complesso uranilsalicilico si manifesta colla comparsa di una colorazione rossa, che va assumendo un tono sempre più carico col crescere della concentrazione. Il colore scompare se alla soluzione alcalina o debolmente acida per acido salicilico, si aggiungono anche piccole quantità di un acido forte.

Il complesso, specie in soluzione alcalina, è assai stabile: l'uranio infatti non è rivelabile con i reattivi ordinari, non esclusi gli alcali caustici concentrati.

La formula generale spettante a tali complessi può essere rappresentata dallo schema:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup (1)O\ UO_2.O\quad (1) \diagdown \\ \diagdown (2)CO_2R.RCO_2(2) \diagup \end{matrix} H_4C_6$$

dove R rappresenta un elemento alcalino.

Che l'uranio possa dar luogo a complessi di ordine superiore è dimostrato dai numerosi casi analoghi in cui l'uranio fa parte di anioni complessi sia con radicali di acidi minerali sia con residui di ossiacidi organici.

Anche in questo tipo di reazione si può dimostrare per l'uranio l'analogia chimica col molibdeno (*), che si comporta verso il radicale salicilico in modo perfettamente analogo.

(*) Z. anorg. allgem. Chem., **108**, 248 (1919).

Uranilsalicilato di sodio $(C_6H_4COONaO)_2UO_2$.

Questo sale fu preparato sciogliendo a caldo il pirouranato sodico in una soluzione di acido salicilico: avendo cura che il pirouranato si trovasse sempre in eccesso. La soluzione bollente, colorata in rosso sangue; fu filtrata e svaporata a bagno maria. Per raffreddamento si separò una massa cristallina, composta di piccoli aghetti rosso aranciati. Tali cristalli spremuti alla pompa non furono lavati perchè solubilissimi nell'acqua e maggiormente nell'alcool.

L'analisi fu condotta nel modo seguente:

Sopra un campione fu per arroventamento determinata la somma dell'aqcua e del residuo organico, il residuo della calcinazione, sciolto in acido nitrico servì per la determinazione dell'uranio. L'acqua fu determinata su di un campione a parte e il sodio per differenza.

trov. %: U 31,61; Na 6,4; H_2O 21,5.

per $C_{14}H_8O_8UNa.9H_2O$ calc. : 31,76; 6,1; 21,6.

Uranilsalicilato di potassio $(C_6H_4COOKO)_2UO_2.10H_2O$.

Il sale potassico si ottiene in modo analogo al precedente adoprando il pirouranato potassico. Anche l'analisi fu eseguita in modo analogo dosando il potassio volumetricamente ([6]). La forma cristallina e il colore sono uguali a quelli del sale di sodio: la solubilità è maggiore.

trov. %: U 30,19; K 9,8; H_2O 22,5.

per $C_{13}H_8O_8UK.10H_2O$ calc. : 30,15; 9,9; 22,8.

Uranilsalicilato di ammonio $(C_6H_4COONH_4O)_2.13H_2O$.

Anche questo sale lu preparato come i precedenti, cristallizza però con maggior difficoltà essendo molto più solubile. Pure l'analisi fu condotta analogamente dosando l'ammoniaca per distillazione su acido solforico titolato.

trov. %: U 30,71; NH_4 4,51; H_2O 29,62.

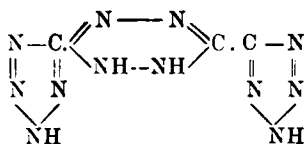
per $C_{14}H_8O_8UNH_4$ 13H_2O calc. : 30,15; 4,56; 29,62.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Inorganica e Chimica Fisica del R. Istituto di Studi Superiori. Maggio 1921.

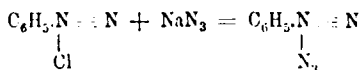
([6]) Ann. Chim. appl.. **13**, II, 46 (1923).

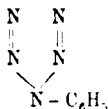
OLIVERI-MANDALÀ E. — Sull'azione dell'idrazina sopra il cianotetrazolo.

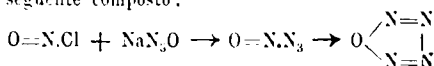
Sul cianotetrazolo da me ottenuto nel 1911 ([1]), Lifschitz ([2]) fece reagire l'idrazina ed ottenne una sostanza ch'egli considerò come derivato del pentazolo ([3]): mentre Curtius assieme a Darapsky e Müller ([4]) ripetendo subito dopo le esperienze di Lifschitz, dimostrarono che la sostanza ottenuta da questo A. non era che ditetrazil-diidrotetrazina della costituzione seguente:

```
        //N —— N\\
N—C.<           >C.C —N
||  ||  \NH--NH/   ||  ||
N   N              N   N
 \ /                \ /
 NH                 NH
```

in cui, com'era da prevedersi, il nucleo del tetrazolo rimase intatto.

([1]) *Oliveri* e *Passalacqua*, questa Gazz., **41**, II, 430 (1911). ([2]) B. **48**, 410 (1915).
([3]) E' noto come finora siano riusciti infruttuosi i tentativi per ottenere il pentazolo HN_5 anche sotto forma di derivati. Nella reazione tentata da *Hantzsch* (B. **36**. 2056 1903) fra cloruro di diazobenzolo ed azoturo sodico:

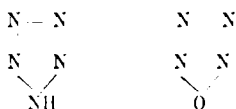
$$C_6H_5.N\equiv N + NaN_3 = C_6H_5.N\equiv N$$
(con Cl legato al primo N, N_3 al secondo)

e che doveva condurre al derivato fenilico:

```
N   N
||  ||
N   N
 \ /
  N - C6H5
```

si ottenne invece N_2 ed $C_6H_5.N_3$. Una decomposizione analoga si ebbe fra cloruro di nitrosile ed azoturo sodico (*Oliveri*, questa Gazzetta, **52**. **1**, **101**, 1922) da cui speravo poter pervenire al seguente composto:

$$O{=}N.Cl + NaN_3O \rightarrow O{=}N.N_3 \rightarrow O\langle\begin{matrix}N{=}N\\ |\\ N{=}N\end{matrix}$$

mentre si ottenne un miscuglio di N_2 e N_2O.

Confrontando i due schemi seguenti.

```
N — N        N   N

N   N        N   N
 \ /          \ /
 NH            O
```

risulta meglio l'analogia sopra ricordata. ([4]) Ber. **48**, 1614 (1915).

La reazione si compie secondo Curtius probabilmente col meccanismo seguente:

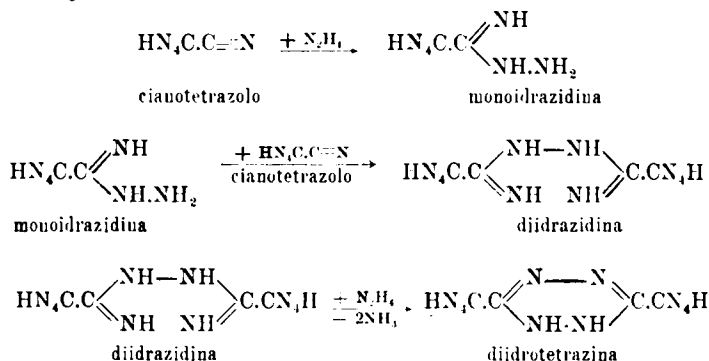
$$HN_4C.C\equiv N \xrightarrow{+N_2H_4} HN_4C.C\begin{cases}NH\\ NH.NH_2\end{cases}$$

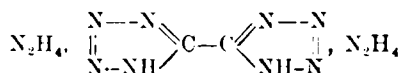
cianotetrazolo — monoidrazidina

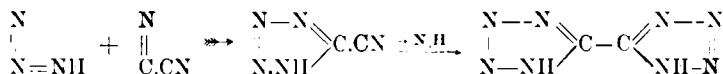
$$HN_4C.C\begin{cases}NH\\ NH.NH_2\end{cases} \xrightarrow[\text{cianotetrazolo}]{+HN_4C.C\equiv N} HN_4C.C\begin{cases}NH-NH\\ NH \quad NH\end{cases}C.CN_4H$$

monoidrazidina — diidrazidina

$$HN_4C.C\begin{cases}NH-NH\\ NH \quad NH\end{cases}C.CN_4H \xrightarrow[-2NH_3]{+N_2H_4} HN_4C.C\begin{cases}N-N\\ NH-NH\end{cases}C.CN_4H$$

diidrazidina — diidrotetrazina

In questa reazione si forma anche un'altra sostanza che fu riconosciuta dai sopracitati AA. pel sale d'idrazina del bis tetrazolo

$$N_2H_4,\ \begin{matrix}N-N\\ \| \\ N-NH\end{matrix}\!\!>C-C\!<\!\!\begin{matrix}N-N\\ \| \\ NH-N\end{matrix},\ N_2H_4$$

Curtius, richiamando le mie esperienze eseguite alcuni anni addietro ([5]) ammette che il cianotetrazolo usato nelle sue esperienze contenga come impurezze del bis-tetrazolo, il quale sempre si forma come prodotto secondario nella reazione fra cianogeno ed acido azotidrico:

$$\begin{matrix}N\\ |\\ N=NH\end{matrix} + \begin{matrix}N\\ \|\\ C.CN\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}N-N\\ \|\\ N.NH\end{matrix}\!\!>C.CN \xrightarrow{+N_3H} \begin{matrix}N-N\\ |\\ N-NH\end{matrix}\!\!>C-C\!<\!\!\begin{matrix}N-N\\ \|\\ NH-N\end{matrix}$$

La giustezza di tale interpretazione io la ho potuto confermare con l'impiego di due soluzioni alcooliche contenenti rispettivamente cianotetrazolo e bis-tetrazolo puri. Nel primo caso non si ebbe per aggiunta di idrazina il precipitato osservato da Curtius, e nel secondo osservai subito la formazione del sale d'idrazina del bis-tetrazolo (p. f. 230°) identico con quello ottenuto da Curtius. Ma di più, nel rifare, per altre vedute, l'esperienza eseguita da Curtius, Darapsky e Müller, ho osservato che anche impiegando ciano-tetrazolo del tutto puro, si ottiene del bis-tetrazolo, quando si tratta il prodotto grezzo della reazione con

([5]) *Oliveri* e *Passalacqua*, questa Gazzetta, **41**, II, 430 (1911) e **43**, II, 465 (1913) e seguenti.

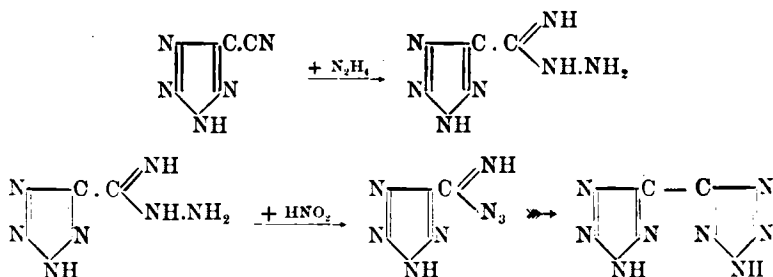
acido nitroso. Se si riscalda *solo per qualche ora* una soluzione alcoolica contenente disciolta una mol. di cianotetrazolo e 2 mol. d'idrato d'idrazina si ha per raffreddamento una sostanza gialla (ditetrazil-diidrotetrazina grezza) la quale si scioglie difficilmente in acqua. Acidificando con acido cloridrico diluito e per aggiunta di nitrito sodico precipita per lungo stare a freddo la ditetrazil-tetrazina descritta da Curtius. Il liquido filtrato fu evaporato e dal residuo con acetone si estrasse una sostanza fondente a 249°. Per ulteriore cristallizzazione fuse a 254° e mostrò tutte le proprietà del bis-tetrazolo. Da gr. 5 di ciano-tetrazolo si ebbero gr. 0,9 di bis-tetrazolo grezzo.

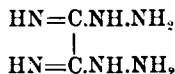
Poichè la sostanza di partenza era costituita da ciano-tetrazolo puro la formazione del bis-tetrazolo sarà molto probabilmente dovuta all'azione dell'acido nitroso sulla monoidrazidina del tetrazolo, che io però non sono ancora riuscito ad isolare, e la cui formazione dallo stesso Curtius è ammessa, nella prima fase della reazione fra ciano-tetrazolo ed idrazina (v. avanti).

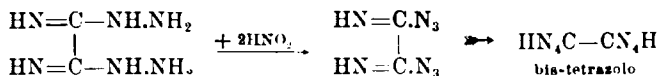
I seguenti schemi illustrano meglio le reazioni:

$$\mathrm{HN_4C.CN} \xrightarrow{+\,N_2H_4} \mathrm{HN_4C.C}\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow NH.NH_2\end{matrix}$$

$$\mathrm{HN_4C.C}\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow NH.NH_2\end{matrix} \xrightarrow{+\,HNO_2} \mathrm{HN_4C.C}\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow N_3\end{matrix} \longrightarrow \mathrm{HN_4C-CN_4H}$$

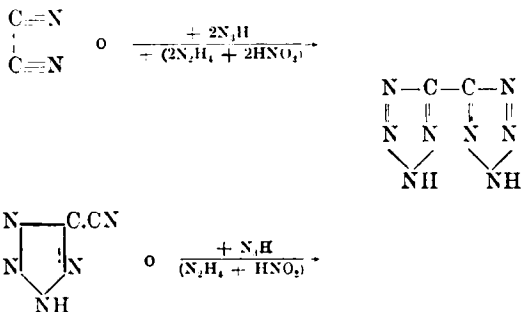
(anelli tetrazolici: N—C, N—N, con NH)

di guisa chè, il gruppo $-C\equiv N$ ha reagito con l'idrazina, come il cianogeno nella reazione eseguita da Angeli ([6]) il quale dal composto della costituzione seguente:

$$\begin{matrix} HN{=}C.NH.NH_2 \\ | \\ HN{=}C.NH.NH_2 \end{matrix}$$

ottenne, indubbiamente attraverso l'azide, il corrispondente bis-tetrazolo:

$$\begin{matrix} HN{=}C-NH.NH_2 \\ | \\ HN{=}C-NH.NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{+\,2HNO_2} \begin{matrix} HN{=}C.N_3 \\ | \\ HN{=}C.N_3 \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{bis-tetrazolo}}{HN_4C-CN_4H}$$

([6]) questa Gazzetta, 23, II, 103 (1893). V. anche *Curtius* e *Dedichen*. J. prak. chem. **50**, 253 (1894).

Un raffronto riesce anche interessante: allo stesso bis-tetrazolo si perviene o addizionando al cianogeno due molecole di acido azotidrico ([7]) ovvero due molecole d'idrazina e successiva azione dell'acido nitroso (reazione di Angeli), o anche partendo dal cianotetrazolo secondo le reazioni seguenti:

$$\begin{array}{l} C{\equiv}N \\ | \\ C{\equiv}N \end{array} \quad o \quad \xrightarrow[+\ (2N_2H_4\ +\ 2HNO_2)]{+\ 2N_3H} \quad \begin{array}{l} N-C-C-N \\ \| \quad \| \quad \| \quad \| \\ N\ \ N\ \ N\ \ N \\ \ \diagdown\diagup \quad \diagdown\diagup \\ \ \ NH \quad\ \ NH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} N{-\!\!-}C.CN \\ | \qquad \| \\ N \quad\ N \\ \ \diagdown\diagup \\ \ \ NH \end{array} \quad o \quad \xrightarrow[(N_2H_4\ +\ HNO_2)]{+\ N_3H}$$

Questa nota è del tutto preliminare e spero quanto prima di potere riferire altre esperienze in corso.

Palermo. — R. Università. Giugno 1924.

TACCHINI G. — Analisi termica del sistema fluoruro di litio-fluoruro di magnesio.

Sono stati studiati numerosi sistemi binari di alogenuri alcalini e alcalino terrosi specialmente per opera di Kurnakow, Zemczuzny, Sandonnini, Amadori ed altri. I sistemi degli alogenuri di litio con quelli di magnesio sono stati studiati da Sandonnini ([1]) il quale ha trovato che LiCl e $MgCl_2$ dànno una serie continua di cristalli misti.

Non era stato esaminato il sistema fluoruro di litio, fluoruro di magnesio che forma appunto oggetto del presente lavoro.

([7]) *E. Oliveri-Mandalà*, l. c.

([1]) Questa Gazzetta, **21**, 377 (1914).

In queste esperienze fu usato fluoruro di litio della Casa Kahlbaum, il prodotto risultò puro all'analisi e con punto di fusione 840-42°, in perfetto accordo coi dati degli autori più recenti [2].

Il fluoruro di magnesio pure della Casa Kahlbaum conteneva circa 8 % di umidità, ma dopo essicamento a 120° risultò puro all'analisi.

Come dispositivo sperimentale per lo studio delle curve di raffreddamento fu usata una coppia termoelettrica platino-platinorodio ed un galvanometro Siemens.

Le miscele di circa 30 gr. cadauna vennero fuse in crogiuolo di platino mediante un piccolo forno elettrico a resistenza di platino.

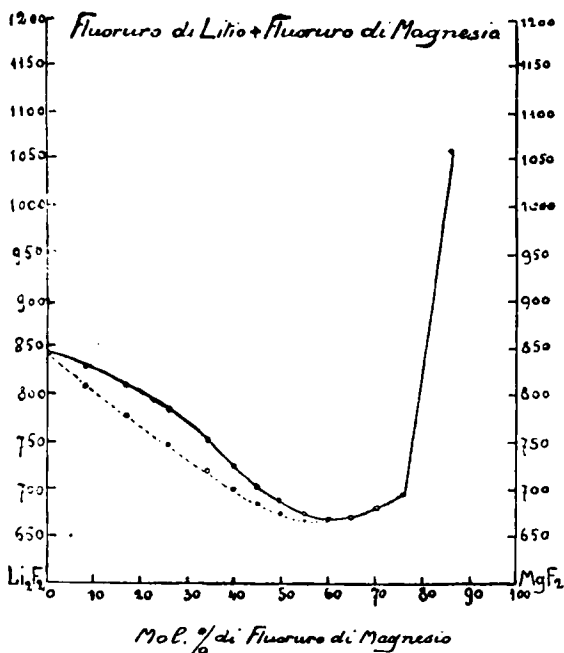
I risultati vengono riassunti nella seguente tabella:

Peso % di MgF_2	Molecole % di MgF_2	Inizio della cristallizzazione	Fine della cristallizzazione	Intervallo in gradi
0 —	0 —	840°	—	—
9,42	8,05	830	818	12
19,62	16,98	810	785	25
29,35	25,83	785	750	35
39,30	35,20	750	720	30
44,25	39,90	725	700	25
49,21	44,59	700	685	15
54,15	49,69	685	—	—
59,1	54,79	675	—	—
63,65	59,55	669	—	—
68,2	64,27	670	—	—
73,70	69,99	682	—	—
78,70	75,71	6[illegible]0	—	—
88,5	86,59	1060	—	—
100 —	100 —	1400 circa	—	—

e nel seguente diagramma nel quale sono riportate le percentuali in grammi molecole di MgF_2 rispetto a Li_2F_2. (Le percentuali molecolari sono calcolate riferendosi alle molecole doppie Li_2F_2).

(2) *Jaeger* Z. anorg. allgem. Chemie, **101**, 1 (1917); v. *Wartenberg* e *Schulz*, Z. Elek., **27**, 568 (1921).

Le curve di raffreddamento seguite fino ad una temperatura di 300° con intervalli di 15" non mostrarono mai nessun arresto eutettico.

Nell'intervallo fra 40 e 80 % di MgF_2 furono eseguite miscele di 5 in 5 % circa, segnendo la curva di raffreddamento fin verso i 300° per

vedere se si presentava un'arresto sia pure con campo assai limitato come nel sistema $NaNO_3$—$NaNO_2$ studiato da Bruni e Meneghini ([3]) ma non fu avvertito nulla di simile.

Al di sopra di 75 % di fluoruro di magnesio la curva sale assai rapidamente tanto che a 86 % mol. la miscela solidifica sopra 1050°. Prolungando la curva si dedurrebbe con grossolana approssimazione pel fluoruro di magnesio puro un punto di fusione di circa 1400°.

Per mancanza di adatti dispositivi sperimentali non ho potuto fare la misura diretta. Beck ([4]) studiando il sistema fluoruro di calcio-fluoruro di magnesio ha dedotto per estrapolazione il valore 1264° ma ciò esclndendo un punto che avrebbe portato ad un valore assai più elevato.

([3]) Z. anorg. Chem., 64, 193 (1909). ([4]) Metallurgie, 5, 504 (1908).

Si fa notare che nel Gmelin-Kraut ([5]) è indicato come dato da Beck il valore 1396° (?) ed in modo da far supporre che si tratti di un valore realmente osservato.

La forma del diagramma e la mancanza dell'eutettico in tutte le miscele osservate condurrebbero ad ammettere l'esistenza di cristalli misti in tutti i rapporti. Questa conclusione sembra sicura almeno per la parte del diagramma fino al 75 °/$_0$ mol. di MgF_2 che è quella che ha potuto essere meglio studiata.

Dato che i due componenti hanno forme cristalline diverse (LiF cubico e MgF_2 tetragonale a : c 1 : 0,6596) è probabile che in realtà vi siano due serie di cristalli e che quindi anche la curva di incipiente solidificazione abbia un gomito con una certa lacuna di miscibilità. Questa sarà probabilmente molto stretta e la scarsa sensibilità del metodo non permette di accertarne l'esistenza.

Naturalmente non posso escludere che questi cristalli misti si decompongono a bassa temperatura ciò che anzi appare probabile

Le temperature di smistamento possono essere inferiori a 300° al di sotto della quale temperatura, non ho proseguito le mie osservazioni data la lentezza che assume il raffreddamento.

E' anche possibile che la scomposizione abbia luogo a temperature sufficientemente alte ma con troppa lentezza perchè sia possibile avvertirla col metodo termico.

Non mi è stato possibile controllare la stabilità o meno delle soluzioni solide col metodo dei calori di soluzione data la solubilità piccolissima o praticamente nulla dei due sali.

Milano. — Laboratorio di chimica del R. Politecnico. Maggio 1924.

([5]) Handbuch der anorg. Chem.. 2, II, 7ª ed., 721.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1924 - Tip. Editrice "Italia,, - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39)

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista seconde le abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numoro del volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897). Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume. Es.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si proga di scriverne per estaso il titolo.

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguante modo:

trov. $^0/_0$: C 71.42 H 4,77 N 20.00;
pe $C_{25}H_{20}ON_6$ calc. : 71.20 4.85 20,24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Analyst . . . . – The Analyst.
Ann. . . . . – Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim. . . . . – Annales de Chimie.
Ann. chim. anal. chim. appl. . . . – Annales de chimie analytique et de chimie appliqnée.
Ann. chim. applicata . . . . . . – Annali di Chimica applicata.
Ann. fals.. . . . . – Annales des falsifications.
Arch. farm. sper. . . . . – Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm. . . . . – Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei . . . . – Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci. . . . – Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
Ber.. . . . . – Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges. . . . . – Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z. . . . . – Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim.. . . . . – Bulletin de la Société chimiqne de Franca.
Bull. soc. chim. Belg. . . . . . – Bulletin de la Société chimiqne de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania . . . . . – Buletinul societàtei de chimie din Romania.
Chem. News . . . . – Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr.. . . . . – Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg. . . . . – Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie . . . . . . – Chimie & Industrie.
Compt. rend.. . . . . – Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
Elektrochem. Z.. . . . . – Elektrochemische Zeitschrift.
Gazz. chim. ital. . . . . – Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata. . . . – Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta . . . . . . – Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. – Iron and Steel Institute. Carnegie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc. . . . . . . – Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc. . . . . – Journal of the Chemical Society. (London).
J. chim. phys. . . . . – Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg. . . . . – Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem.. . . . . – Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind. . . . . . . – Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z.. . . . . – Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh . . . . – Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient. . . . . – Moniteur scientifique.
Pharm. Post . . . . – Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg. . . . . – Pharmaceutische Zeitung.
Radium. . . . . – Radium.
Rec. trav. chim. . . . . – Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim. . . . . – Revue des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei . . . . . . – Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital. . . . . . – Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem. . . . . – Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem. . . . . – Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem.. . . . . – Zeitschrift für anorganische nnd allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem . . . . – Zeitschrift für physiologischeuchemie.

ANNO LIV. NOVEMBRE 1924 Fasc. XI.

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Finzi C. — Binitro e triamminonaftaline. (11-X-924).

Leone P. — Nuovo processo di separazione delle ammine alifatiche dell'ammoniaca. (2-X-924).

Oliveri-Mandalà E. — Sul gruppo immidico. (13-X-924).

Quartaroli A. — Eccitazione e inattivazione reciproca di catalizzatori. (6-X-924).

Quartaroli A. — Catalizzatori positivi e negativi nella disidratazione dell'idrato di rame. (6-X-924).

CLEMENTI Antonino e CANTAMESSA Giulia. — Le leggi che regolano la deamidazione enzimatica dell'asparagina ([1]).

I. — Nel 1904 per la prima volta Lang ([2]) rilevò, che gli organi animali ridotti in poltiglia possono provocare in vitro alla temperatura di 37° C. il distacco del gruppo amidico dalla molecola dell'asparagina; essi ammisero anche la possibilità del distacco del gruppo aminico dalla molecola di alcuni aminoacidi, affermazione quest'ultima, che non fu confermata da Abderhalden e da Schittenhelm ([3]).

Nel 1900 Fürth e Friedmann ([4]) confermarono le conclusioni di Lang, per quel che si riferisce all'idrolisi dell'asparagina; secondo questi AA. gli organi più svariati (fegato, milza, muscoli, reni e polmoni) del cavallo e del maiale possono determinare in vitro la deamidazione dell'asparagina con liberazione di ammoniaca per opera di un enzima endocellulare capace di scindere l'asparagina in ammoniaca ed acido aspartico; questi ricercatori considerarono tale enzima come appartenente al gruppo dei fermenti autolitici, cioè a dire al gruppo di fermenti, i quali partecipano alla degradazione dei componenti chimici dei tessuti. Uno di noi (Clementi) ([5]), ([6]), ([7]) nel 1921 riprese con un nuovo metodo lo studio sistematico dell'attitudine degli organi animali a deamidare l'asparagina e lo estese ad un numero grandissimo di organi e di specie animali; egli fu indotto a queste ricerche dalla considera-

([1]) Del presente lavoro spetta ad *A. Clementi* il piano delle ricerche lo sviluppo teorico e l'estensione della pubblicazione; le ricerche sperimentali e teoriche sono il risultato dell'attività di entrambi gli autori; sui risultati di queste ricerche fu riferito da *Clementi* nella IV riunione della Società di Biochimica tenuta in occasione della XII riunione della Società Italiana pel Progresso delle Scienze nell'aprile 1923.
([2]) *Lang*, Ueber deamidierung im Thierkörper Beitrage zur chem. Physiol n. Pathologie, **5** (1904). ([3]) *Abderhalden* u. *Schittenhelm*, Die Wirkung der proteolytischen Fermente Keimender Samen des Weizens uud der Lupinen auf Polypeptide. Zeitsch. f. physiol. chemie, **11** (1906). ([4]) *Fürth* u. *Friedmann*, Ueber die Verbreitung asparaginspaltender Organfermente. Biochemische Zeitschr., **190** 26. ([5]) *Clementi A.*, Sulla deamidazione enzimatica dell'asparagina in diverse specie animali. Rend. R. Acc. Lincei, **30** (1921). ([6]) *Clementi A.*, La désamidation enzymatique de l'asparagine chez les différentes espèces animales et la signification physiologique de sa présence dans l'organisme. Archives internationales de Physiologie, **19** (1922). ([7]) *Clementi A.*, Ulteriori ricerche sulla deamidazione enzimatica dell'asparagina. Rend. Acc. Lincei, **31** (1922).

zione, che la conclusione dei due autori tedeschi circa il significato biochimico di questo fermento, non è in accordo col fatto, che l'asparagina non è stata finora dimostrata presente, nè isolata chimicamente dai tessuti animali e dalla molecola delle proteine animali.

I fatti principali che risultano dimostrati dalle ricerche del Clementi sono i seguenti :

Nell'organismo animale esiste un fermento (*asparaginasi*) capace di deamidare in vitro l'asparagina scindendola in ammoniaca e in acido aspartico ; l'asparaginasi è solubile nell'acqua, precipitabile con l'alcool o con l'acetone, attiva a 37-40° C. in reazione neutra o alcalina ; l'asparaginasi non è diffusa in tutto il regno animale ; nella classe dei mammiferi l'asparaginasi manca nelle specie carnivore (cane, gatto, pipistrello, volpe, furetto) ; tra le specie ad alimentazione onnivora l'asparaginasi è presente in alcune (ratto bianco, maiale) ma manca in altre (uomo, scimmia) ; fra le specie ad alimentazione erbivora l'asparaginasi è presente in alcune (cavia), ma può mancare in altre ; nella classe degli uccelli l'asparaginasi è presente sia nei granivori, che nei rapaci, la cui alimentazione è prevalentemente, ma non esclusivamente carnivora. Nella classe dei rettili e degli anfibi l'asparaginasi è assente, come è assente anche in alcune specie di pesci e in genere negli invertebrati (sia carnivori che erbivori). Il fegato dei mammiferi e il fegato e i reni degli uccelli rappresentano gli organi, nei quali l'asparaginasi si trova localizzata, mentre in genere gli altri organi ne sono privi, tranne casi eccezionali come quello rappresentato dalla cavia nella quale l'asparaginasi è presente anche nel siero di sangue.

Questi risultati non confermano quelli avuti da Fürth e da Friedmann, (loc. cit.), i quali evidentemente sono inesatti, perchè questi autori adoperavano una tecnica non priva di cause d'errore, (ad esempio impiegavano in ogni esperienza quantità troppo grandi di poltiglia di organi, perchè potesse essere evitato l'inquinamento batterico). I risultati avuti dal Clementi in una lunga serie di esperienze condotte con una tecnica rigorosamente esatta, dimostrano, che contrariamente a quanto ammisero Fürth e Friedmann, il potere deamidante sulla asparagina *non è presente in tutti gli organi, nè in tutte le specie animali, ma solamente e costantemente in determinati organi e in determinate specie,* e che vi è un rapporto tra *presenza della asparaginasi* e *carattere alimentare delle rispettive specie animali* nel senso, che il *fermento è assente nei mammiferi carnivori* e che *le specie in cui è presente sono erbivore od onnivere o non strettamente carnivore.*

Il fenomeno della deamidazione enzimatica dell'asparagina nell'organismo animale si può mettere in rapporto, secondo queste ricerche

con l'ingestione alimentare dell'asparagina, che ha luogo con gli alimenti vegetali e quindi esso acquista un significato nuovo e un interesse biochimico singolarissimo, dal punto di vista della teoria degli adattamenti biochimici dell'organismo animale, poichè rappresenta l'unico enzima finora noto, *assente nei succhi digerenti* e *presente in alcuni organi interni,* la cui genesi si può mettere in rapporto con un costituente chimico dell'alimento.

Non esistono finora ricerche sull'andamento della deamidazione enzimatica dell'asparagina dal punto di vista della teoria cinetica della velocità delle reazioni catalitiche; tali ricerche non era possibile compiere fino a poco tempo fa, poichè mancava un procedimento, che permettesse di eseguire le determinazioni analitiche impiegando una piccola quantità di asparagina e una piccola quantità di fermento per ogni analisi: il nuovo procedimento elaborato nel 1921 da uno di noi (Clementi) per lo studio della deamidazione dell'asparagina ci ha permesso di superare tale difficoltà.

Noi abbiamo eseguito le presenti ricerche per stabilire come varia la velocità della deamidazione dell'asparagina in rapporto al variare della concentrazione della soluzione di asparagina impiegata, in rapporto al variare della concentrazione dell'asparaginasi, in rapporto al variare della durata di deamidazione, e in rapporto all'aggiunta dei prodotti di scissione dell'asparagina, (ammoniaca e acido aspartico); inoltre elaborando col calcolo i dati sperimentalmente ottenuti abbiamo ricercato, se la velocità di deamidazione dell'asparagina obbedisce alla stessa legge logaritmica, che regola la velocità delle reazioni catalitiche unimolecolari rappresentata dalla formula:

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-b};$$

è stato discusso a lungo, se a tale legge obbediscono le reazioni enzimatiche unimolecolari (Euler) ([8]), ma si può affermare, che in linea di massima l'andamento di numerose reazioni enzimatiche, come ad esempio quello dell'inversione del saccarosio, non segue in modo rigoroso e costante tale legge (Henri) ([9]).

Evidentemente esistono dei fattori, i quali impediscono, che l'andamento delle reazioni enzimatiche decorra in modo perfettamente

([8]) *Euler,* Chemie der Enzime-Allgemeine Chemie der Enzime München Bergmann (1920). ([9]) *Henri,* Recherches physico-chimique sur les diastases. Archivio di fisiologia, I (1904), Firenze.

ugnale a quello delle reazioni catalitiche ideali, fattori che possono essere varii come ad es. la distruzione dell'enzima, l'azione inibitrice dei prodotti della reazione enzimatica, la combinazione dell'enzima col substrato, la reversibilità della reazione enzimatica ecc. Noi abbiamo ricercato, se l'andamento della deamidazione enzimatica dell'asparagina corrisponde a quello rappresentato dalla legge logaritmica delle reazioni catalitiche unimolecolari, e se la costante di velocità di reazione può essere rappresentata dalla nota formula:

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-b}$$

o dalla formula modificata di Henri:

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a+b}{a-b},$$

oppure dalla formula di Bodenstein:

$$K = a\left(\frac{b}{a} + \log \frac{a}{a-b}\right)$$

oppure meglio dalla formula applicata recentemente da Abderhalden e Fodor [10], [11]:

$$K_1 = \frac{1}{t}\left(\sqrt{a} - \sqrt{a-b}\right), \quad K_2 = \left(\frac{1}{\sqrt{a-b}} - \frac{1}{\sqrt{a}}\right),$$

in cui si tiene conto della legge esponenziale dell'adsorbimento, ammettendo, [Bayliss [12], [13]] che uno dei fattori, che disturbano l'andamento delle reazioni enzimatiche è rappresentato dai fenomeni fisicochimici dell'adsorbimento da parte dei granuli colloidali dell'enzima sul substrato, conformemente alla teoria delle reazioni catalitiche in sistemi microeterogenei.

II. Metodo d'indagine. — I metodi impiegati dagli autori, che hanno finora studiato sperimentalmente la deamidazione dell'asparagina, sono basati o sul dosaggio dell'ammoniaca per mezzo della distillazione, o sulla determinazione quantitativa dell'asparagina colla precipitazione

(10) *Abderhalden* u. *Fodor*, Fermentforschung, I. 533 (1916). (11) *Fodor*, Das Fermentproblem. Dresden, Steinkopf (1922); Fermentforschnng, 3, 193 (1920). (12) *Bayliss*, On some aspects of Adsorption Phenomena, Biochem. Journ., I (1906). (13) *Bayliss*, Ueber die Adsorption und ihre Beziehung zur Enzymwikung. Kolloid-Zeitschr., 3 (1905)

al nitrato di mercurio. Lang (loc. cit.), Fürth e Friedmann (loc. cit.) e Pringsheim [14] dosavano l'ammoniaca distillandola dopo aggiunta di ossido di magnesio; essi facevano agire la poltiglia d'organo sull'asparagina in presenza di cloroformio. Kiesel [15] faceva agire il succo ottenuto dalle piante compresse col torchio di Buchner sull'asparagina in presenza di toluolo o di cloroformio per circa 20 giorni e precipitava poi l'asparagina con nitrato di mercurio.

Clementi (loc. cit.) elaborò per lo studio quantitativo della deamidazione dell'asparagina nel 1921 un nuovo procedimento consistente nella *titolazione al formolo dell'asparagina prima e dopo la deamidazione.*

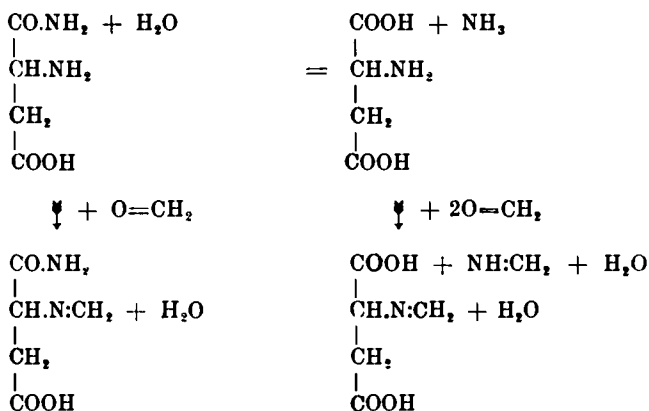
I fatti su cui tale procedimento si fonda sono i seguenti:

1) L'asparagina si comporta alla titolazione al formolo esattamente come un *acido monobasico,* poichè il gruppo amidico non è titolabile al formolo, mentre il gruppo aminico è titolabile.

2) L'ammoniaca allo stato di sale si comporta alla titolazione al formolo come un *acido monobasico.*

3) L'asparagina nel processo di deamidazione si scinde in acido aspartico e in ammoniaca, e si trasforma in aspartato di ammonio; l'aspartato di ammonio si comporta alla titolazione al formolo esattamente come un *acido dibasico.*

Il comportamento rispetto alla formaldeide dell'asparagina prima e dopo la deamidazione si può, secondo Clementi, rappresentare così:

$$\begin{array}{lcl} CO.NH_2 + H_2O & & COOH + NH_3 \\ | & & | \\ CH.NH_2 & = & CH.NH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ COOH & & COOH \\ \downarrow + O{=}CH_2 & & \downarrow + 2O{=}CH_2 \\ CO.NH_2 & & COOH + NH{:}CH_2 + H_2O \\ | & & | \\ CH.N{:}CH_2 + H_2O & & CH.N{:}CH_2 + H_2O \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ COOH & & COOH \end{array}$$

conformemente ai seguenti risultati analitici ottenuti dallo stesso autore (loc. cit.):

[14] *Pringsheim,* Ueber Pilzdesamidase. Biochemische Zeitschr., **12** (1902).
[15] *Kiesel,* Ueber das Verhalten des asparagins bei antolyse von Pflanzen, Zeitsch. f. physiol. chemie, **60**.

Sostanza adoperata nell' analisi	Indicatore adoperato nella titolazione al formolo	Soluzione $^1/_{10}$ n della sostanza in esame adoperata in cmc.	Quantità di NaOH $^1/_{10}$ n necessaria per la titolazione al formolo in cmc.	
			trovata	calcolata
Acido aspartico (neutralizzato all'azolitmina con NaOH)	fenolftaleina (colore rosso evidente)	10	9,0	—
	fenolftaleina (colore rosso intenso)	10	10,0	10.0
Acido aspartico (neutralizzato all'azolitmina con NH_3)	fenolftaleina (colore rosso evidente	10	19,4	—
	fenolftaleina (colore rosso intenso)	10	19.8	20,0
Asparagina	fenolftaleina (colore rosso evidente)	10	9,7	—
	fenolftaleina (colore rosso intenso)	10	10,0	10.0
Asparagina (bollita per 12 ore in soluzione 20 % di H_2SO_4 e neutralizzata all' azolitmina con NaOH)	fenolftaleina (colore rossa evidente)	10	19,0	—
	fenolftaleina (color rosso intenso)	10	19.7	20,0
Acetamide	fenolftaleina (colore rosso evidente)	10	0,0	—
	fenolftaleina (colore rosso intenso)	10	0,1	0,0

Anche nel caso della deamidazione per l'azione dei tessuti l'NH_3 che deriva dall'azoto ammidico dell'asparagina, viene neutralizzata dal-

l'acido aspartico, e per conseguenza *l'asparagina dopo la deamidazione presenta alla titolazione al formolo il comportamento di un acido bibasico, laddove prima della deamidazione si comporta come un acido monobasico.*

Sperimentalmente l'esattezza di questa conclusione è stata dimostrata dal Clementi (loc. cit.) applicando comparativamente il metodo del dosaggio dell'ammoniaca secondo Folin e il metodo del dosaggio globale dell'azoto titolabile al formolo (azoto amminico e azoto ammoniacale). In base ai dati visibili nella seguente tabella il Clementi (loc. cit.) venne a queste conclusioni:

1) La deamidazione dell'asparagina provocata «in vitro» dai tessuti animali (fegato di cavia) o dagli organismi inferiori può essere riconosciuta col metodo del dosaggio volumetrico dell'azoto tilolabile al formolo, e la quantità d'asparagina deamidata si può calcolare, in base alla differenza tra il numero di cm^3 di NaOH 1/10 n. necessari per la titolazione al formolo dell'asparagina dopo l'azione del tessuto e il numero di cm^3 di NaOH $^1/_{10}$ n. necessari per la titolazione di un'eguale quantità di asparagina prima dell'esperienza.

2) Il calcolo con questo metodo dell'asparagina deamidata dà dei risultati concordanti con quelli ottenuti per mezzo del dosaggio diretto dell'NH_3 col metodo di Folin.

	Asparagina aggiunta in mgr.	NH_3 sviluppata		Asparagina deamidata	
		metodo volumetrico in mgr.	metodo Folin in mgr.	metodo volumetrico in mgr.	metodo Folin in mgr.
Poltiglia di fegato di cavia 3 giorni in termostato 37-40° in presenza di toluolo	150	14,8	15,1	130,5	133,6
Poltiglia di fegato di cavia (bollito) in presenza di toluolo 3 giorni in termostato 37-40°	150	0	0	0	0
Sospensione di lievito di birra 36 ore in termostato a 37-40° (senza aggiunta di toluolo)	150	10,2	—	90,0	—
	300	—	19,5	—	174,0

Le presenti ricerche sono state eseguite applicando il metodo elaborato da Clementi (loc. cit.). A volumi perfettamente noti di soluzioni titolate di asparagina si aggiungevano quantità note di *sospensione* o di *estratto* acquoso di fegato di pollo in soluzione 0,9 % di ClNa; *la sospensione* veniva preparata pestando in mortaio l'organo fino a trasformarlo in poltiglia finissima e diluendola successivamente con soluzione fisiologica (NaCl 0,9 %) in modo da avere delle sospensioni al *dieci* per cento e al *venti* per cento; *l'estratto acquoso* veniva preparato filtrando accuratamente attraverso la comune carta da filtro la poltiglia o sospensione preparata come sopra, ridotta più fine pestandola in un mortaio con polvere di quarzo. Lo scopo per cui adoperammo in alcune esperienze la sospensione e in altre l'estratto fu quello di stabilire la influenza, che esercita l'inomogenità dell'ambiente più accentuata nel primo caso che nel secondo rispetto alla dinamica della deamidazione dell'asparagina. Nelle esperienze in cui si vollero fare agire concentrazioni crescenti di asparaginasi, si impiegarono volumi crescenti della stessa sospensione o dello stesso estratto, che con aggiunta di soluzione fisiologica venivano portati ad uno stesso volume finale.

Analogamente furono portati a volume con acqua quantità crescenti di soluzione di asparagina nelle esperienze in cui si analizzò l'influenza della diversa concentrazione del substrato: come controllo si lasciarono sempre delle beute contenenti una quantità di estratto o di poltiglia uguali a quella aggiunta alle soluzioni di asparagina e portata allo stesso volume.

A ciascuna beuta si aggiungevano circa cm³ 10 di toluolo. Le beute venivano lasciate in termostato a 37° C. per un tempo noto, trascorso il quale si eseguiva la titolazione al formolo fino alla colorazione rosso intensa della fenolftaleina (terzo stadio di Sörensen); la prova di controllo rendeva superfluo l'allontanamento della piccola quantità di ammoniaca o di fosfati o di carbonati eventualmente presenti nella sospensione o nell'estratto. La quantità dell'asparagina deamidata si è calcolata sottraendo dal numero di cm³ di NaOH $^1/_{10}$ n. impiegati per la titolazione del campione di sospensione o di estratto di fegato contenente l'asparagina, il numero di cm³ di NaOH $^1/_{10}$ n. impiegati per la titolazione del campione di sospensione o di estratto senza asparagina più il numero di cm³ impiegati per la titolazione della soluzione di asparagina aggiunta. L'asparagina impiegata era asparagina pura e perfettamente cristallizzata con 1 molecola di acqua di cristallizzazione.

III. INFLUENZA DELLA CONCENTRAZIONE DELL'ASPARAGINASI SULLA VELOCITÀ DI DEAMIDAZIONE DELL'ASPARAGINA. — Una delle leggi fondamentali, che regolano l'andamento delle reazioni catalitiche ideali, è la

legge della proporzionalità diretta tra aumento della quantità del catalizzatore e aumento della velocità della reazione catalitica; così ad esempio la velocità d'inversione del saccarosio per opera degli acidi minerali anmenta in ragione direttamente proporzionale alla concentrazione dell'acido.

Nel caso delle reazioni enzimatiche tale legge non si attua costantemente; ad es., Henri (loc. cit.) trovò, che tale legge si attua nell'inversione del saccarosio per opera dell'invertasi, solo quando la concentrazione del fermento presenta aumenti non molto marcati; secondo Evans per deboli aumenti di concentrazione dell'invertasi la velocità relativa di inversione aumenta in rapporto direttamente proporzionale alla quantità del fermento, mentre per le concentrazioni superiori la velocità relativa è proporzionale alla radice quadrata della concentrazione del fermento.

Noi abbiamo ricercato, se la velocità di deamidazione dell'asparagina aumenta in ragione proporzionale alla concentrazione dell'asparaginasi; per risolvere questo problema, si fecero agire su una determinata quantità di asparagina quantità crescenti di sospensione di fegato di pollo (quattro esperienze) e quantità crescenti di estratto di fegato di pollo (cinque esperienze) in termostato a 37° per un determinato periodo di tempo e si dosò la quantità di asparagina deamidata.

Tabella 1.

Estratto di fegato 10 %	Soluzione di asparagina $^1/_{10}$ n	Asparagina	In termostato a 37°	Quantità di NaOH $^1/_{10}$ n impiegata per la titolazione al formolo: dell'asparagina	dell'asparagina più l'organo	dell'organo	corrispondente all'ammoniaca sviluppata	Quantità di asparag. deamidata calcolata: In mgr.	%
cc.	cc.	mgr.	ore	cc.	cc.	cc.	cc.		
1	10	132	96	10,0	11,7	0 3	1,4	18,5	14
2	»	»	»	»	14.1	0,6	3.5	46,2	35
3	»	»	»	»	17,0	0,9	6,1	80,5	60,9
4	»	»	»	»	20,4	1,1	9,3	122,7	92,2
5	»	»	»	»	21,3	1,3	10,0	132,0	100
Tabella 2.									
Sosp. feg. 10 %									
1	10	132	48	10,0	11,4	1,1	0,3	3,9	3
2	»	»	»	»	14,2	1,3	2,9	38,3	29
3	»	»	»	»	15,0	2,1	2,9	38,3	29
4	»	»	»	»	18,1	2,2	5,9	77,9	59
5	»	»	»	»	21,4	2,7	8,7	114,8	86,9
Tabella 3.									
Sosp. feg. 10 %									
1	20	264	120	20	21,3	0,8	0,5	6,6	2,5
2	»	»	»	»	22,8	1,0	1,8	23,7	8,9
3	»	»	»	»	24,9	1,4	3,5	46,2	17,5
4	»	»	»	»	28,0	1,8	6,2	81,8	30,9
5	»	»	»	»	32,5	2,0	10,5	138,6	52,5

Estratto di fegato 10 %	Soluzione di asparagina $^{1}/_{10}$ n	Asparagioa	In termostato a 37°	Quantità di NaOH $^{1}/_{10}$ n impiegata per la titolazione al formolo				Quantità di asparag. deamidata calcolala	
				dell'asparagina	dell'asparagina più l'organo	dell'organo	corrispondente all'ammoniaca sviluppata	In mgr.	%
cc.	cc.	mgr.	ore	cc.	cc.	cc.	cc.		
1	10	132	60	10	11,3	0,4	0,9	11,9	9
2	»	»	»	»	12,6	0,8	1,8	23,7	17,9
4	»	»	»	»	16,6	1,6	5,0	66,0	50
8	»	»	»	»	28,1	3,1	10,0	132,0	100
Estr. feg. 10 %				TABELLA 5.					
1	10	132	48	10	10,9	0,6	0,3	3,96	3
2	»	»	»	»	11,6	1,2	0,4	5,28	4
3	»	»	»	»	12,0	1,7	0,3	3,96	3
4	»	»	»	»	12,6	2,3	0,3	3.96	3
5	»	»	»	»	13,2	2,7	0,5	6,60	5
6	»	»	»	»	13,9	3,3	0,6	7,92	6
7	»	»	»	»	14,5	3,9	0,6	7,92	6
8	»	»	»	»	15,1	4,4	0,7	9,24	7
Estr. feg. 20 %				TABELLA 6.					
1	10	132	144	10	10,6	0,6	0,0	0,0	0,0
2	»	»	»	»	11,5	1,2	0,3	3,96	3,0
3	»	»	»	»	12.3	1.6	0,7	9,24	7,0
4	»	»	»	»	13,0	2,2	0,8	10,56	8,0
5	»	»	»	»	13,9	2,8	1,1	14,52	11,0
6	»	»	»	»	14,5	3,3	1,2	15,34	12,0
7	»	»	»	»	15,1	3,6	1,5	19,80	15.0
8	»	»	»	»	15.7	4,4	1,3	17,16	13,0
Sosp. feg. 10 %				TABELLA 7.					
1	20	264	120	20	21,2	0,6	0.6	7,9	2,9
2	»	»	»	»	22,6	0.8	1,8	23.7	8,9
3	»	»	»	»	24.8	1,2	3,6	47,5	17,9
4	»	»	»	»	29,0	1,8	7,2	95,0	35,9
5	»	»	»	»	80,3	1,9	10,3	135,9	51,4
6	»	»	»	»	38,9	1,9	17,0	224,4	85,0
7	»	»	»	»	41,6	2.8	18,8	248,1	93,9
8	»	»	»	»	41,6	2,9	18,7	246,8	93,4

Tabella 8.

Sospensione di fegato 10 %	Soluzione di asparagina $^1/_{10}$ n	Asparagina	In termostato a 37°	Quantità di NaOH $^1/_{10}$ n impiegata per la titolazione al formolo: dell'asparagina	dell'asparagina più l'organo	dell'organo	corrispondente all'ammoniaca sviluppata	Quantità di asparag. deamidata calcolata: In mgr.	%
cc.	cc.	mgr.	ore	cc.	cc.	cc.	cc.		
1	10	264	96	20	21,2	0,5	0,7	9,24	3.5
2	»	»	»	»	21,6	1,0	0,6	7,92	3,0
3	»	»	»	»	23,3	1,7	1,6	21,1	8,0
4	»	»	»	»	24,7	1,9	2,8	36,9	14,0
5	»	»	»	»	26,8	2,2	4,6	60,7	23,0
6	»	»	»	»	28,4	2,8	5,6	73,9	28,0
7	»	»	»	»	30,6	3,3	7,3	96,3	36.5
8	»	»	»	»	36,8	3,8	13,0	171,6	65,0
9	»	»	»	»	40,2	4,4	15,8	208,5	79,0

Tabella 9.

Estr. Feg. 20 %									
1	20	264	72	20	20,9	0,6	0,3	3,96	1,5
2	»	»	»	»	25,2	1,2	4,0	52,8	2,0
3	»	»	»	»	29,6	1,8	7,8	102,96	39,0
4	»	»	»	»	33,7	2,4	11,3	149,16	56,5
5	»	»	»	»	37,4	2,9	14,5	191,4	72,5
6	»	»	»	»	40,0	3,6	16,4	216,4	82,0
7	»	»	»	»	40,0	4,1	16,0	211,2	80,0
8	»	»	»	»	39,7	4,6	15,1	199,3	75,5

Tabella 10.

1	10	132	96	10	—	—	—	—	—
2	»	»	»	»	10,7	0,7	0,0	0,0	0,0
3	»	»	»	»	11,7	0,8	0,9	11,88	9
4	»	»	»	»	12,5	0,9	1,6	21,12	16
5	»	»	»	»	13,8	1,0	2,8	36,96	28
6	»	»	»	»	16,1	1,0	5,1	67,32	51
7	»	»	»	»	16,2	1,1	5,1	67,32	51
8	»	»	»	»	17,6	1,2	6,4	84,48	64
9	»	»	»	»	18,7	1,4	7,3	96,36	[illegible]
10		»	»	»	21,2	1,4	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Nelle seguenti tabelle sono visibili i valori che si riferiscono alla velocità di deamidazione dell'asparagina ricavati dai dati sperimentali precedenti in base alla formula $V = \frac{x}{F}$ dove x è la quantità d'asparagina deamidata dopo un certo tempo, ed F la concentrazione del fermento rappresentata dai cm^3 di estratto o di sospensione adoprati:

$$V = \frac{x}{F}$$

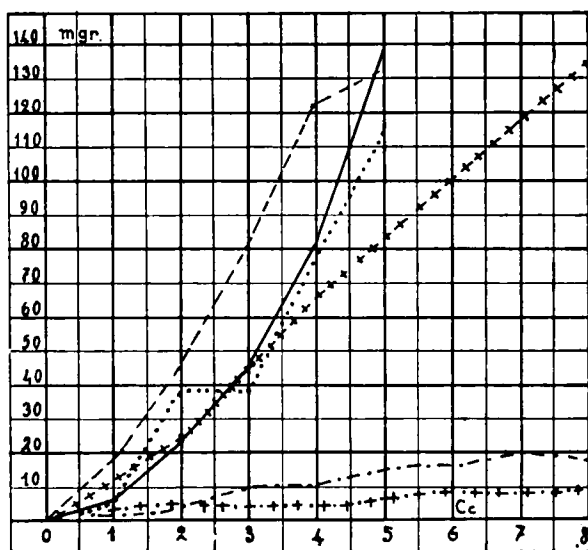
Tab. 1	Tab. 2	Tab. 3	Tab. 4	Tab. 5
13.1	19.6	11.8	11.8	2,64
26.8	12.7	15.4	16.5	1.32
30.6	19.6	20.2	16.5	0.00
26.4	22.9	27.7		1.32
				1.32
				1.11
				1.15

Tab. 6	Tab. 7	Tab. 8	Tab. 9	Tab. 10
1.98	11.8	3.96	26.4	0.00
3.08	15.8	7.00	34.32	3.96
2.64	23.7	9 2	37.29	5.28
2.90	27.1	12.1	38.3	7.39
2.64	37.4	12.3	36.0	11.22
2.82	25.4	13.7	30.1	9.61
2.14	30.8	21.4	24.9	10.56
		23.1		10.79
				12.93

Dai dati suesposti risulta quanto segue:

In due esperienze (5 e 6) in cui si adoperò un estratto avente un potere enzimatico assai debole la quantità di asparagina desamidata aumentò in rapporto direttamente proporzionale alla concentrazione del fermento; nelle altre esperienze (sia in quelle in cui si adoperò la sospensione che in quelle in cui si adoperò l'estratto), l'aumento della quantità di asparagina deamidata non fu strettamente proporzionale all'aumento della concentrazione del fermento, poichè esso fu superiore alla teoria; nelle esperienze in cui si raggiunse un alto limite di concentrazione del fermento non solo non aumentò la quantità di asparagina scissa, ma successivamente questa presentò una diminuzione.

In base a questi risultati, si può concludere, *che per deboli concentrazioni di asparaginasi si attua come nel caso dei catalizzatori ideali la legge della proporzionalità diretta fra aumento della concentrazione del fermento e aumento della quantità del substralo scisso ; quando la concentrazione del fermento è considerevole, la velocità di deamidazione è superiore a quella calcolata in base alla legge della proporzionalità e aumentando le concentrazioni del fermento oltre un certo limite, la velocità di deamidazione diminuisce e si avvicina a quella, che si aveva per concentrazioni di fermento inferiori.* (Diagramma I e II).

DIAGRAMMA I.

(- — — —) Tab. 1.
(. . . . . . .) Tab. 2.
(———————) Tab. 3.
(+ + + +) Tab. 4.
(+ · + · +) Tab. 5.
(— · — · —) Tab. 6.

Questa conclusione viene confermata dai dati, che si ottengono calcolando la costante di velocità di deamidazione mediante la formula: $K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-b}$ e dai dati, che si hanno applicando la formula $\frac{K}{c}$

(dove C rappresenta la concentrazione dell'asparaginasi); quest'ultimo valore dovrebbe essere costante, se si attuasse la legge logaritmica delle catalisi ideali.

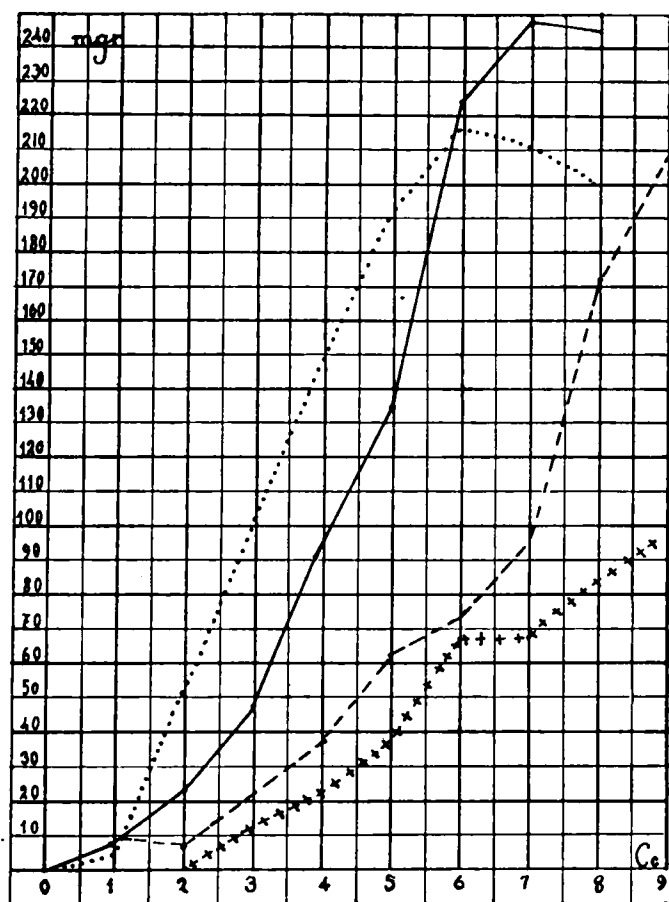
DIAGRAMMA II.

(————) Tab. 7.
(– — — —) Tab. 8.
(. . . . . .) Tab. 9.
(+ + + +) Tab 10.

TABELLA 1.

t	a	a-b	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-b}$	$\frac{K}{C} \cdot 10^5$
96	132	113.5	0.00067	$\frac{K}{1} \cdot = 67.0$
»	»	85.8	0.00194	$\frac{K}{2} \cdot = 97.0$
»	»	51.5	0.004254	$\frac{K}{3} \cdot = 141.0$
»	»	9.3	0.01199	$\frac{K}{4} \cdot = 229.0$

TABELLA 2.

t	a	a-b	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-b}$	$\frac{K}{C} \cdot 10^5$
48	132	128.0	0.00028	
»	»	93.7	0.00310	$\frac{K}{2} \cdot = 155$
»	»	93.7	0.00310	$\frac{K}{3} \cdot = 103$
»	»	54.1	0.00898	$\frac{K}{4} \cdot = 201.7$
»	»	17.2	0.01843	$\frac{K}{5} \cdot = 368.6$

TABELLA 3.

t	a	a-b	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-b}$	$\frac{K}{C} \cdot 10^5$
120	264	257.4	0.00009	$\frac{K}{1} \cdot = 9.0$
»	»	340.3	0.00034	$\frac{K}{2} \cdot = 17.0$
»	»	217.8	0.00069	$\frac{K}{3} \cdot = 23.0$
»	»	182.2	0.00133	$\frac{K}{4} \cdot = 33.2$
»	»	125.4	0.00269	$\frac{K}{5} \cdot = 53.8$

TABELLA 4.

t	a	a-b	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-b}$	$\frac{K}{C} \cdot 10^5$
60	132	120.1	0.00068	$\frac{K}{1} \cdot = 68.0$
»	»	108.3	0.00142	$\frac{K}{2} \cdot = 71.0$
»	»	66.0	0.00500	$\frac{K}{4} \cdot = 125.0$

TABELLA 5.

t	a	a-b	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-b}$	$\frac{K}{C} \cdot 10^5$
48	132	128,04	0.00026	$\frac{K}{1} \cdot = 26.0$
»	»	126.72	0.00036	$\frac{K}{2} \cdot = 18.0$
»	»	128.04	0.00026	$\frac{K}{3} \cdot = 8.6$
»	»	128.04	0.00026	$\frac{K}{4} \cdot = 6.6$
»	»	125.40	0.00045	$\frac{K}{5} \cdot = 9.0$
»	»	124.08	0.00055	$\frac{K}{6} \cdot = 9.0$
»	»	124.08	0.00055	$\frac{K}{7} \cdot = 7.0$
»	»	122.76	0 00065	$\frac{K}{8} \cdot = 8.0$

TABELLA 6.

t	a	a-b	K	K/C · 10⁵
144	132	132	0.00000	$\frac{K}{1}$
»	»	128.04	0.00008	$\frac{K}{2} \cdot = 4.0$
»	»	122.76	0.00021	$\frac{K}{3} \cdot = 7.0$
»	»	121.44	0.C0024	$\frac{K}{4} \cdot = 6.0$
»	»	117.48	0.00034	$\frac{K}{5} \cdot = 6.8$
»	»	116.16	0.C0039	$\frac{K}{6} \cdot = 6.5$
»	»	112.20	0.00048	$\frac{K}{7} \cdot = 6.8$
»	»	114.84	00.0041	$\frac{K}{8} \cdot = 5.4$

TABELLA 7.

t	a	a-b	K	K/C · 10⁵
120	264	256.1	0.00010	K/1 . = 10.0
»	»	240.3	0.00033	K/2 . = 16 0
»	»	216.5	0.00071	K/3 . = 23.6
»	»	169.0	0 00161	K/4 = 40.2
»	»	128.1	0.00261	K/5 . = 52.2
»	»	39.6	0.00686	K/6 . = 114.3
»	»	15.9	0.01016	K/7 . = 145.1
»	»	17.2	0.00988	K/8 . = 123.5

TABELLA 8.

t	a	a-b	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-b}$	$\frac{K}{C} \cdot 10^5$
96	264	254,76	0.00016	$\frac{K}{1} \cdot = 16.0$
»	»	256.08	0 00013	$\frac{K}{2} \cdot = 6.5$
»	»	242.9	0.00037	$\frac{K}{3} \cdot = 12.0$
»	»	227.1	0.00068	$\frac{K}{4} \cdot = 17.0$
»	»	203.3	0.00118	$\frac{K}{5} \cdot = 23.6$
»	»	190.1	0.00148	$\frac{K}{6} \cdot = 24.6$
»	»	167.7	0.00205	$\frac{K}{7} \cdot = 29.3$
»	»	92.4	0.00474	$\frac{K}{8} \cdot = 59.3$
»	»	55.5	0.00705	$\frac{K}{9} \cdot = 78.3$

TABELLA 9.

t	a	a-b	K	K/C · 10⁵
72	261	260.0	0.00009	K/1
»	»	211.2	0.00191	K/2 . = 95.0
»	»	161.0	0.00298	K/3 . = 99.0
»	»	114.84	0.00502	K/4 . = 125.0
»	»	72.6	0.00778	K/5 . = 155.0
»	»	47.6	0.01033	K/6 . = 172.0
»	»	52.8	0.00970	K/7 . = 138.0
»	»	64.7	0.00818	K/8 . = 106.0

TABELLA 10.

t	a	a-b	K	K/C · 10⁵
96	132	132	0.00000	K/1 . = 0.0
»	»	132	0.00000	K/2 . = 0.0
»	»	120.12	0.00012	K/3 . = 14.0
»	»	110.88	0.00078	K/4 . = 18.0
»	»	95.04	0.00148	K/5 . = 23.0
»	»	61.68	0 00322	K/6 . = 53.0
»	»	61.68	0.00322	K/7 . = 46.0
»	»	47.52	0.00462	K/8 . = 57.0
»	»	35.64	0.00592	K/9 . = 65.0
»	»	2.64	0.00728	K/10. = 72.8

Dai dati suesposti risulta :

1) Il valore della costante di velocità di reazione K aumenta col crescere della concentrazione del fermento, sia che si adoperi l'estratto (esperienza 1, 4, 10) sia che si adoperi la sospensione (esperienza 3, 7, 8).

2) L'espressione $\frac{K}{C}$ che dovrebbe essere costante, se si attnasse rigorosamente la legge della proporzionalità diretta tra velocità di azione del fermento e quantità di fermento, in linea di massima non è costante, ma aumenta coll'aumontare della concentrazione dell'estratto o della sospensione; solo in alcune esperienze al $\frac{K}{C}$ corrispondono valori costanti, come nelle esperienze 5ª e 6ª, in cui la quantità di fermento presente nell'estratto era lieve e la quantità di asparagina deamidata dopo 5 giorni fu piccola.

Nelle altre esperienze (4, 8, 9, 10) $\frac{K}{C}$ presentò valori costanti solo per piccole differenze di concentrazione. Henri (loc. cit.) trovò questi valori costanti nel caso dell'azione dell'invertasi, ma essi furono ottenuti triplicando la concentrazione dell'estratto, mentre nelle presenti esperienze la concentrazione fu ottuplicata.

In base a questo risultato si può concludere, che la legge logaritmica che regola l'andamento delle reazioni catalitiche ideali, si attua solo entro determinati limiti di concentrazione dell'asparaginasi: infatti la costante di velocità di deamidazione dell'asparagina presenta un aumento *strettamente proporzionale all'aumento della concentrazione* del fermento, *solo quando la concentrazione dell'asparaginasi raggiunge limiti bassi;* per concentrazioni superiori la costante di velocità di deamidazione *aumenta* in proporzione superiore a quella, che teoricamente corrisponderebbe alla concentrazione del fermento, *fino ad un certo limite, oltrepassato il quale decresce.*

IV. Influenza della concentrazione dell'asparagina sulla velocità della deamidazione enzimatica. — Nel caso delle reazioni catalitiche ideali la quantità di sostanza scissa è proporzionale alla concentrazione del substrato, mentre è stato dimostrato, che l'andamento di molte reazioni enzimatiche non si uniforma a questa legge in modo costante; così ad esempio Henri (loc. cit.) trovò, che la velocità d'inversione del saccarosio per opera dell'invertasi aumenta proporzionalmente alla concentrazione del saccarosio, quando le soluzioni di saccarosio sono diluite al disotto di $^1/_{10}$ n., mentre se si adoperano soluzioni più concentrate di saccarosio la velocità d'inversione diminuisce col crescere della concentrazione del saccarosio.

Noi abbiamo ricercato, se la quantità di asparagina deamidata cresce in proporzione diretta alla concentrazione dell'asparaginasi; per risolvere questo problema si fecero agire uguali quantità di asparaginasi per uguali periodi di tempo su soluzioni di asparagina aventi concentrazioni progressivamente crescenti da $^1/_{10}$ n. a $^1/_4$ n. o progressivamente decrescenti da $^1/_{30}$ n. a $^1/_{150}$ n.

TABELLA 11.

Estratto di fegato 10 %	Soluzione di asparagina $^1/_{10}$ n	Asparagina	In termostato a 37°	Quantità di NaOH $^1/_{10}$ n impiegata per la titolazione al formolo: dell'asparagina	dell'asparagina più l'organo	dell'organo	corrispondente all'ammoniaca sviluppata	Quantità di asparag. deamidata calcolata: In mgr.	%
cc.	cc.	mgr.	ore	cc.	cc.	cc.	cc.		
4 + H_2O = 28	2	26,4	64	2	5,9	2,3	1,6	21,12	80
» » = 26	4	52,8	»	4	10.3	2,3	4,0	52,8	100
» » = 24	6	79,2	»	6	13,2	2,3	4,9	64,68	81
» » = 22	8	105,6	»	8	16,6	2,3	6,3	83,16	78
» » = 20	10	132	»	10	19,9	2,3	7,6	100,32	76

TABELLA 12.

Estr. Feg. 20 %	Soluzione di asparagina $^1/_{10}$ n	Asparagina	In termostato a 37°	dell'asparagina	dell'asparagina più l'organo	dell'organo	corrispondente all'ammoniaca sviluppata	In mgr.	%
2 + H_2O = 0	10	132	9	10	11,8	1,3	0,5	6,60	5
» » = 2	8	105,6	»	8	10,2	1,3	0,9	11,88	11,2
» » = 4	6	79,2	»	6	8,4	1,3	1,1	14,52	18,3
» » = 6	4	52.8	»	4	6,2	1.3	1,2	15,84	30
» » = 8	2	26,4	»	2	4,6	1,3	1,3	17.16	65

TABELLA 13.

Estr. Feg. 20 %	Soluzione di asparagina $^1/_{10}$ n	Asparagina	In termostato a 37°	dell'asparagina	dell'asparagina più l'organo	dell'organo	corrispondente all'ammoniaca sviluppata	In mgr.	%
2 + H_2O = 20	10	132	9	10	11,7	1.3	0.4	5,28	4
» » = 22	8	105.6	»	8	9.0	1.3	0.6	7.92	7.5
» » = 24	6	79.2	»	6	8.0	1.3	0.7	9.24	11.6
» » = 26	4	52.8	»	4	6.3	1.3	1.0	13.2	25.0
» » = 28	2	26.4	»	2	4.8	1.5	1.3	19.8	75.0

Sospensione di fegato di pollo 10 %	Acqua	Asparagina	In termostato a 37°	Quantità di NaOH $^1/_{10}$ n impiegata per la titolazione al formolo				Quantità di asparag. deamidata calcolata	
				dell'asparagina	dell'asparagina più l'organo	dell'organo	corrispondente all'ammoniaca sviluppata	In mgr.	%
cc.	cc.	mgr.	ore	cc.	cc.	cc.	cc.		
5	20	66	120	5	13,3	3.3	3.0	66	100
»	»	132	»	10	22.5	3.3	9.2	101.7	92
»	»	198	»	15	27.8	3.3	9.5	125.4	64
»	»	264	»	20	30.7	3.3	7.2	95.0	36

Tabella 15.

Sosp. Feg. 10 %									
5	20	66.6	60	5	12.5	2.3	5.2	68.6	100
»	»	132	»	10	21.6	2.3	9.3	122.76	93.0
»	»	198	»	15	30.3	2.3	13.0	171.6	86.6
»	»	264	»	20	36.3	2.3	14.0	184.8	70.0
»	»	330	»	25	41.6	2,3	14.3	188.76	57.2
»	»	396	»	30	47.3	2,3	15.0	198.0	50.0
»	»	462	»	35	51.0	2.3	13.7	184.84	40.0
»	»	528	»	40	57.0	2.3	14.7	194.04	36.6

TABELLA 16.

Estratto di fegato 20 %	Acqua	Asparagina	In termostato a 37°	Quantità di NaOH $^{1}/_{10}$ n impiegata per la titolazione al formolo				Quantità di asparag. deamidata calcolata	
				dell'asparagina	dell'asparagina più l'organo	dell'organo	corrispondente all'ammoniaca sviluppata	In mgr.	%
cc.	cc.	mgr.	ore	cc.	cc.	cc.	cc.		
5	10	66	72	5	12.3	2.9	4.8	63.36	97.5
»	»	132	»	10	23.4	2.9	9.5	125.5	95.0
»	»	193	»	15	42.0	2.9	14.1	185.12	93.0
»	»	264	»	20	32.8	2.9	16.9	223.08	84.5
»	»	330	»	25	45.1	2.9	17.2	227.04	68.8
»	»	396	»	30	48.3	2.9	15.4	203.23	51.3
»	»	462	»	35	52.3	2.9	14.4	190.08	41.1

TABELLA 17.

Sosp. Feg. 10 %	Acqua	Asparagina	In termostato a 37°	dell'asparagina	dell'asparagina più l'organo	dell'organo	corrispondente all'ammoniaca sviluppata	In mgr.	%
5	20	66	96	5	14.3	3.5	5.8	66	100
»	»	132	»	10	23.0	3.5	9.5	125.4	95
»	»	198	»	15	20.9	3.5	11.5	151.8	76
»	»	264	»	20	33.0	3.5	9.5	125.4	47
»	»	330	»	25	36.5	3.5	8.0	105.6	32
»	»	326	»	30	42 5	3.5	9.0	118.8	30
»	»	462	»	35	46.6	3.5	8.1	106.9	23

Dalle esperienze riferite risulta:

1) Nelle esperienze (14, 15, 16, 17) in cui si adoperarono soluzioni di asparagina a concentrazioni crescenti superiori a $^1/_{25}$ n. la quantità di asparagina scissa aumentò coll'aumentare della concentrazione della soluzione di asparagina e tale aumento fu strettamente proporzionale alle concentrazioni delle soluzioni di asparagina fino alle concentrazioni $^1/_{12,5}$ n. $^1/_{20}$ n.; oltrepassata questa concentrazione ($^1/_{20}$ n.) cessò l'aumento progressivo della quantità di asparagina deamidata e per soluzioni aventi concentrazioni superiori la quantità di asparagina deamidata diminuì.

2) In due esperienze (12, 13) in cui si adoperarono soluzioni di asparagina molto diluite a cominciare dalla concentrazione $^1/_{50}$ n. la quantità di asparagina scissa diminuì coll'aumentare della concentrazione fino a $^1/_{30}$ n.

3) In una esperienza (11) (durata di azione del fermento 3 giorni) in cui si impiegarono soluzioni di asparagina aventi concentrazioni crescenti superiori a $^1/_{50}$ n. si osservò un aumento costante della quantità di asparagina scissa in rapporto strettamente proporzionale all'aumento della concentrazione delle soluzioni di asparagina adoprate.

In base ai risultati surriferiti si può concludere:

Quando la concentrazione delle soluzioni di asparagina è debole si attua, come del caso dei catalizzatori ideali, la legge della proporzionalità tra aumento della concentrazione dell'asparagina e aumento della quantità di asparagina deamidata; quando la concentrazione è intensa la legge su enunciata si attua solo fino ad un certo limite di concentrazione, superato il quale la velocità di deamidazione diventa stazionaria e successivamente minore di quella calcolata in base alla legge della proporzionalità. (Diagramma III).

Questa conclusione viene confermata dalle seguenti indagini teoriche, con cui si calcolò la costante di velocità di deamidazione K secondo la nota formula.

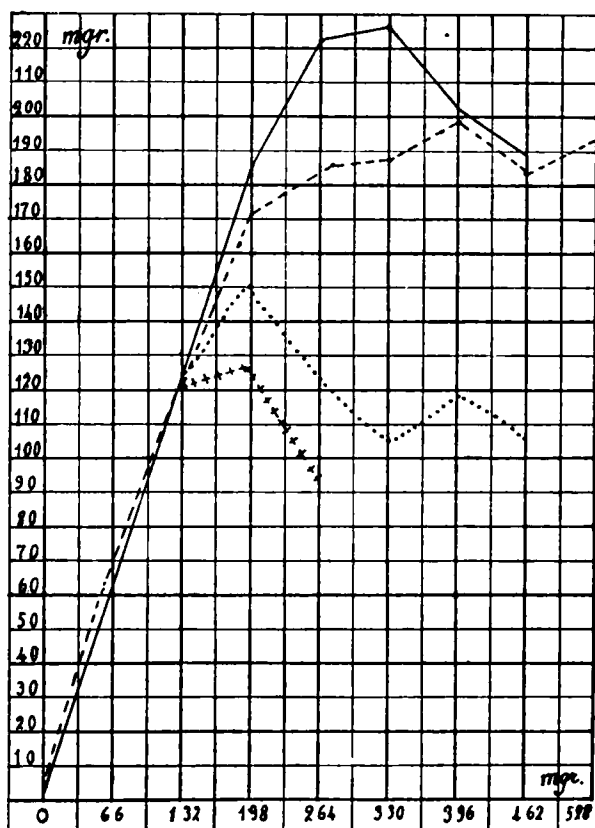
Diagramma III.

(+ + + +) Tab 14.
(— — — —) Tab. 15.
(. . . . . . .) Tab. 16.
(————) Tab. 17.

TABELLA 11.

t	a	a-b	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-b}$
64	26.3	5.28	0.01092
»	52.8	0.00	0.01560
»	79.2	14.4	0.01156
»	105.6	22.4	0.01052
»	132	31.68	0.00968
		TABELLA 12.	
9	132	125.40	0.00244
»	105.6	93.72	0.00572
»	79.2	64.68	0.00864
»	52.8	36.96	0.01719
»	26.4	9.24	0.05065
		TABELLA 13.	
9	132	126.72	0.00194
»	105.6	97.68	0.00376
»	79.2	69.96	0.00598
»	52.8	39.6	0.01387
»	26.4	6 6	0.06689
		TABELLA 14.	
120	66	0	0.00833
»	132	10.6	0.00508
»	198	72.6	0.00362
»	264	169.0	0.00161
		TABELLA 15.	
60	132	9.24	0.01924
»	198	25.4	0.01458
»	264	7.92	0.02539
»	330	141.24	0.00614
»	396	194	0.00501
»	462	277.16	0.00369
»	528	333.96	0.00331

Tabella 16.

t	a	a-b	a+b	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-b}$	$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+b}{a-b}$
96	69	3.0	129	—	0.05320
»	132	6.6	257.4	0.01398	0.01657
»	198	46.2	349.8	0.00658	0.00776
»	264	138.6	389.4	0.00291	0.00467
»	330	224.4	335.6	0.90174	0.00300
»	396	277.2	514.8	0.00150	0.00280
»	472	355.1	568.9	0.00120	0.00213

Tabella 17.

t	a	a-b	a+b	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-b}$	$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+b}{a-b}$
72	66	2.64	129.36	0.01911	0.02348
»	132	5.6	257.4	0.01807	0.02209
»	198	12.88	383.12	0.01648	0.02046
»	264	40.92	487.08	0.01124	0.01493
»	330	102.96	557.04	0.00702	0.01018
»	396	192.72	599.28	0.00434	0.00684
»	462	271.92	652.08	0.00319	0.00527

Dai dati suesposti risulta quanto segue:

La costante di velocità di reazione calcolata secondo la formula logaritmica K presentò valori decrescenti col crescere della concentrazione dell'asparagina; tali valori però in alcune esperienze rimasero costanti (esperienza 77) solo per deboli concentrazioni o anche eccezionalmente rimasero costanti per tutte le concentrazioni (esperienza 11).

La costante di velocità di reazione calcolata secondo la formula K_1 presentò valori analogamente decrescenti col crescere della concentrazione dell'asparagina.

In base a questi risultati si può concludere:

La legge logaritmica delle reazioni catalitiche di 1° ordine si attua solo entro determinati limiti di concentrazione; infatti aumentando la concentrazione delle soluzioni di asparagina la costante di velocità di deamidazione presenta valori costanti solo eccezionalmente e in ogni caso per deboli aumenti della concentrazione dell'asparagina; ad aumenti maggiori della concentrazione dell'asparagina corrisponde una diminuzione della costante di velocità di deamidazione.

V. Influenza della durata di azione dell'asparaginasi sulla velocità di deamidazione dell'asparagina. — Nel caso delle reazioni catalitiche in sistemi omogenei la quantità di sostanza scissa in periodi di tempo uguali è inversamente proporzionale alla durata della reazione catalitica stessa; così ad esempio le quantità di saccarosio invertite in tempi uguali e successivi per azione degli acidi diluiti non sono uguali tra loro, ma diventano costantemente più piccole: questo fenomeno è spiegato dal fatto, che la velocità di inversione è proporzionale alla concentrazione del saccarosio: data quindi una concentrazione iniziale determinata, se diminuisce il numero delle molecole che devono scindersi, la velocità di reazione diminuisce nella stessa misura, secondo la equazione differenziale $\frac{dx}{dt} = K(a - x)$ che integrata diventa $K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$ in cui K rappresenta la costante di velocità di reazione.

Con la presente serie di esperienze abbiamo ricercato, se la quantità di asparagina deamidata dall'asparaginasi nell'unità di tempo diminuisce in ragione inversamente proporzionale alla durata dell'azione del fermento stesso. A tal uopo su volumi uguali di una soluzione di asparagina $^1/_{10}$ n. si fecero agire uguali quantità di estratto o di sospensione di fegato di pollo a 37° C. e in periodi uguali e successivi di tempo (12 ore o 24 ore) si dosò la quantità di asparagina deamidata.

TABELLA 18.

Sospensione di fegato 20 %	Soluzione di asparagina $^{1}/_{10}$ n	Asparagina	In termostato a 37°	Quantità di NaOH $^{1}/_{10}$ n impiegata per la titolazione al formolo				Quantità di asparag. deamidata calcolata	
				dell'asparagina	dell'asparagina più l'organo	dell'organo	corrispondente all'ammoniaca sviluppata	In mgr.	%
cc.	cc.	mgr.	ore	cc.	cc.	cc.	cc.		
5	20	264	12.30	20	28.2	2.9	5.3	69.96	26.5
»	»	»	24.0	»	33.4	2.8	10.6	139.92	53.0
»	»	»	36.0	»	37.3	2.9	14.4	190.08	72.0
»	»	»	39.0	»	39.9	2.7	17.2	227.04	86.0
»	»	»	39.30	»	40.8	2.7	18.1	238.92	90.5
Estr. Feg. 20 0/0				TABELLA 19.					
5	20	264	16	20	28.5	4.3	4.2	55.44	21.0
»	»	»	24	»	30.8	4.2	6.6	87.12	33.0
»	»	»	48	»	31.6	4.6	7.0	92.4	35.0
»	»	»	60	»	32.1	4.7	7.4	97.68	37.0
»	»	»	72	»	40.0	5.0	15.0	198.0	75.0

Tabella 20.

Sospensione di fegato di pollo 20 %	Soluzione di asparagina ¹/₁₀ n	Asparagina	In termostato a 37-40°	Quantità di NaOH ¹/₁₀ n impiegata per la titolazione al formolo				Quantità di asparag. deamidata calcolata	
				dell'asparagina	dell'asparagina più l'organo	dell'organo	corrispondente all'ammoniaca sviluppata	In mgr.	%
cc.	cc.	mgr.	ore	cc.	cc.	cc.	cc.		
4	10	132	24	10	14.3	1.2	3.1	40.9	30,9
»	»	»	40	»	16.9	1.3	5.6	73.9	55.9
»	»	»	48	»	17.8	1.4	6 4	84.5	64
»	»	»	62	»	19.7	1.3	8.4	110.9	84
»	»	»	72	»	19.8	1.2	8.6	113.5	85·9
»	»	»	72	»	20.0	1.4	8.6	113.5	85,9
»	»	»	87	»	20.5	1.5	9.0	118.8	90

Tabella 21.

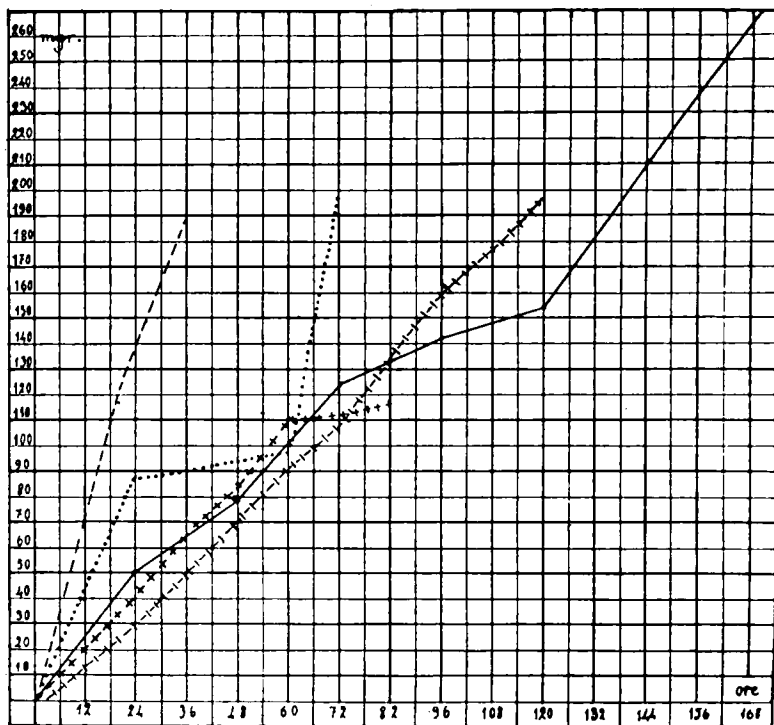
Estr. Feg. 2 %									
5	20	264	24	20	26.5	4.2	2.3	30 36	11.5
»	»	»	54	»	30.5	4.2	6.3	83.16	31.5
»	»	»	72	»	33.3	5.0	8.3	109.56	41.5
»	»	»	96	»	37.3	5.3	12.0	158.4	60
»	»	»	120	»	40.0	5.1	14.9	196.68	74.5

Tabella 22.

5	20	264	24	20	26.4	2.6	3.8	50.16	19.0
»	»	»	48	»	28.5	2.5	6.0	79.2	30.0
»	»	»	72	»	32.0	2.6	9.4	124.08	47.0
»	»	»	96	»	33.4	2.6	10.8	142.56	54.0
»	»	»	120	»	34.2	2.5	11.7	154.44	58.5
»	»	»	144	»	38.5	2.7	15.8	208.56	79.0
»	»	»	168	»	43.1	3.0	20.0	264.0	100.0

Dai dati suesposti risulta quanto segue:

La quantità di asparagina scissa in periodi uguali e successivi di tempo (24 ore) presentò una diminuzione nell'esperienze 22 e 19, mentre altre esperienze (18, 20, 21) la quantità scissa in periodi uguali e successivi di tempo (12 ore) rimase costante. (Diagramma IV).

Diagramma IV.

(— — — —) Tab. 18.
(. . . . . . .) Tab. 19.
(+ + + +) Tab. 20.
(— | — | —) **Tab. 21.**
(————) **Tab. 22.**

In base a questi risultati si può concludere:

La legge secondo cui la velocità di reazione dei catalizzatori diminuisce in rapporto direttamente proporzionale alla durata della loro

azione, nel caso della deamidazione enzimatica dell'asparagina non si attua costantemente.

Questo risultato è confermato dal calcolo della costante di velocità di reazione eseguito applicando diverse formule e cioè, oltre alla formula:

$$K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-b}$$

anche quella modificata di Henri:

$$K_1 = \frac{1}{t} \log. \frac{a+b}{a-b} ;$$

e le formule usate da Abderhalden e da Fodor recentemente nello studio dell'andamento della scissione enzimatica dei polipeptidi:

$$K_1 = \frac{1}{t} \left(\sqrt{a} - \sqrt{a-b} \right) \text{ o } K_2 = \frac{1}{t} \frac{1}{\sqrt{a-b}} - \frac{1}{\sqrt{a}}$$

Tabella 18.

t	a	a-b	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-b}$
12.30	264	194.04	0.00109
24	»	124.08	0.01365
36	»	73.92	0.01535
39	»	36.96	0.02189
39.30	»	25.08	0.02620
		Tabella 19.	
16	264	208.56	0.00638
24	»	176.88	0.00623
48	»	171.6	0.00389
60	»	166.32	0.00334

Tabella 20.

t	a	a-b	a+b	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-b}$	$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+b}{a-b}$	$K_1 . 10^3 = \frac{1}{t} \left(\sqrt{a} - \sqrt{a-b}\right)$	$K_2 . 10^5 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{\sqrt{a-b}} - \frac{1}{\sqrt{a}}\right)$
24	132	91.1		0 00228	11.5	9.1	7.3
48	»	47.5		0.00924	13.8	9.5	12 3
72	»	18 5		0.01185	15.4	9.8	20.1

Tabella 21.

t	a	a-b	a+b	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-b}$	$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+b}{a-b}$	$K_1 . 10^3 = \frac{1}{t} \left(\sqrt{a} - \sqrt{a-b}\right)$	$K_2 . 10^5 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{\sqrt{a-b}} - \frac{1}{\sqrt{a}}\right)$
24	264	233.64	294.36	0.00219	0.00416	41.6	26.9
54	»	180.84	347.16	0.00303	0.00524	51.8	23.8
72	»	154.44	373 56	0.00323	0.00532	52.7	26.2
96	»	105.6	422.4	0 00414	0.00627	62.5	37.8
120	»	67 32	460.68	0.00494	0.00696	65.0	50.1

Tabella 22.

t	a	a-b	a+b	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-b}$	$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+b}{a-b}$	$K_1 . 10^3 = \frac{1}{t} \left(\sqrt{a} - \sqrt{a-b}\right)$	$K_2 . 10^5 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{\sqrt{a-b}} - \frac{1}{\sqrt{a}}\right)$
24	264	213.84	314 16	0.00380	0.00695	66.6	28.1
48	»	184.8	343.2	0.00322	0.00560	56.2	25.7
72	»	139.92	388.08	0.00468	0.00615	61.1	32.0
96	»	121 44	406.56	0.00351	0.00547	54.0	30.3
120	»	109.56	418.44	0 00318	0.00484	48.0	28.6
144	»	55.44	472.56	0.00470	0.00646	61.1	50.9

Dai dati suesposti risulta:

La costante di velocità di reaziane calcolata applicando la formula logaritmica:

$$K = \frac{1}{T} \log. \frac{a}{a-b}$$

presentò nel massimo numero di esperienze valori progressivamente crescenti col progredire della durata dell'azione dell'asparaginasi; solo nell'esperienza 22 i valori oscillarono intorno una media pressochè costante

La costante di velocità di reazione calcolata applicando la formula esponenziale:

$$K_1 = \frac{1}{T} \left(\sqrt{a} - \sqrt{a-b} \right)$$

presentò valori pressochè costanti non solo nell'esperienza 22, ma anche nella esperienza 20 in cui *le altre formule* diedero valori *crescenti.*

In base a questi risultati si può venire alla conclusione che la legge logaritmica, che regola la velocità delle reazioni catalitiche ideali, non si attua in linea di massima nel caso della deamidazione dell'asparagina: infatti *la costante della velocità di reazione calcolata applicando la formula ordinaria dà in genere valori crescenti, col crescere della durata d'azione dell'asparaginasi mentre in alcuni casi calcolata applicando la formula esponenziale caratteristica dell'andamento dei fenomeni di adsorbimcnto dà valori costanti.*

VI. Influenza dei prodotti di scissione dell'asparagina sulla velocità di deamidazione. — È noto che, conformemente alla teoria degli equilibri chimici la velocità delle reazioni enzimatiche è rallentata dai prodotti di scissione del substrato; noi abbiamo creduto perciò interessante ricercare, se l'acido aspartico e l'ammoniaca, che rappresentano i prodotti di scissione dell'asparagina, rallentano la velocità della deamidazione enzimatica dell'asparagina. A tal uopo fu determinata la quantità di asparagina, che veniva deamidata, facendo agire per un tempo determinato una quantità nota di asparaginasi su una quantità nota di asparagina con o senza aggiunta di acido aspartico ammoniaca o di acido aspartico (aspartato di sodio) o di ammoniaca (cloruro di ammonio) in quantità tali da raggiungere concentrazioni corrispondenti rispettivamente a soluzioni $^1/_{15}$ n., $^1/_{75}$ n., $^1/_5$ n.

Tabella 23.

Poltiglia di fegato 10 %	Sostanza aggiunta aspartato di ammonio in soluzione n	Soluzione di asparagina $^1/_{10}$ n	Asparagina	In termostato a 37°	Quantità di NaOH $^1/_{10}$ n impiegata per la titolazione al formolo					Quantità di asparag. deamidata calcolata	
					dell'asparagina	della sostanza aggiunta	dell'aspar. più l'organo	dell'organo	corrispon. all'ammon. sviluppata	In mgr.	%
cc.	cc.	cc.	mgr.	ore	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.		
5	—	10	132	48	10	—	17.6	2.6	5.0	66.0	50.0
»	1.1 (*)	»	»	»	»	22.0	39.8	»	5.2	68.64	52.0
»	2.2(**)	»	»	»	»	44.0	58.1	»	1.5	19.80	15.0
5	—	»	»	36	»	—	23.0	3.5	9.5	125.4	95.0
»	2 (**)	»	»	»	»	40	59.3	»	5.8	76.5	57.5
»	1 (*)	»	»	»	»	20	41.5	»	8.5	112.2	85.0
2	—	»	»	»	»	—	12.0	0.7	1.3	17.16	13.0
»	0.5	»	»	»	»	20	32.2	»	1.5	19.80	15.0
»	0.5	»	»	»	»	»	32.1	»	1.4	18.48	14.0

(*) Concentrazione finale dell'aspartato di ammonio $^1/_{15}$ n. circa. (**) Concentrazione finale dell'aspartato di ammonio $^1/_8$ n. circa.

Poltiglia di fegato 20 %	Sostanza aggiunta		Soluzione di asparagina $^1/_{10}$ n	Asparagina	In termostato a 37°	Quantità di NaOH $^1/_{10}$ n impiegata per la titolazione al formolo					Quant. di asp. deamid. calc.	
						dell'asparagina	della sostanza aggiunta	dell'asparagina più l'organo	dell'organo	corrispon. all'ammoniaca sviluppata	In mgr.	%
cc.		gr.	cc.	mgr.	ore	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.		
5			10	132	68	10		20.5	2.8	7.7	101.6	76 9
»	ac. (*) aspartico (neutraliz. con NaOH)	0.133	»	»	»	»	10	28.9	»	6.1	80.52	61.0
»	»	0.266	»	»	»	»	20	38.5	»	5.7	75.24	57.0
»	»	0.399	»	»	»	»	30	47.5	»	4.7	62.04	47.0
»	NH_4Cl	0.053	»	»	»	»	10	30.3	»	7.5	99.0	75.0
»	»	0.106	»	»	»	»	20	40.0	»	7.2	95.04	72.0
»	»	0.159	»	»	»	»	30	49.7	»	6.9	91.08	69.0
»	NaCl	0.058	»	»	»	»	—	20.6	»	7.8	102.9	78.0
»	»	0.116	»	»	»	»	—	»	»	»	»	»
»	»	0.174	»	»	»	»	—	»	»	»	»	»

(*) Le concentrazioni finali dell'aspartato di Na, del cloruro di ammonio e del cloruro di sodio erano $^1/_{15}$ n. $^1/_{75}$ n. $^1/_5$ n. Abbiamo osservato, con altre esperienze che Ki o Nai in concentrazione $^2/_3$ n. inibiscono la deamidazione dell'asparagina, perchè si mette in libertà iodio.

Dall'esperienze surriferite risulta:

1) L'aspartato di ammonio, l'aspartato di sodio o il cloruro di ammonio aggiunti in quantità tali da raggiungere concentrazioni corrispondenti a $^1/_5$ n., provocarono una diminuzione della quantità di asparagina deamidata; la diminuzione della quantità di asparagina deamidata, provocata dall'aspartato di ammonio fu superiore a quella provocata dal cloruro ammonico.

2) L'aspartato di sodio aggiunto in quantità tale da raggiungere una concentrazione corrispondente a una soluzione $^1/_{15}$ n. determinò una evidente diminuzione della quantità di asparagina deamidata, mentre il cloruro di ammonio o il cloruro di sodio aggiunti nella stessa concentrazione non provocarono una diminuzione della quantità di asparagina deamidata dalla stessa quantità di asparaginasi.

In base a questi risultati si può venire alla seguente conclusione:

I prodotti di scissione dell'asparagina (acido aspartico e ammoniaca) inibiscono l'attività dell'asparaginasi, conformemente alla teoria degli equilibri chimici applicata alle reazioni enzimatiche; l'acido aspartico esercita un'azione inibitrice più intensa di quella esercitata dall'ammoniaca.

VII. Conclusioni e considerazioni generali. — 1) I prodotti di deamidazione dell'asparagina, acido aspartico e ammoniaca, esercitano un'azione inibitrice sull'attività dell'asparaginasi.

2) La legge della proporzionalità diretta tra aumento della concentrazione del substrato e aumento della quantità di substrato scisso che si attua nelle reazioni catalitiche ideali, nel caso della deamidazione enzimatica dell'asparagina si attua solo, quando la concentrazione dell'asparagina è assai debole, poichè in genere, oltrepassato un certo limite di concentrazione, la velocità di deamidazione diminuisce, come è confermato dal fatto, che la costante di velocità di deamidazione presenta, oltrepassata una certa concentrazione, valori decrescenti.

3) La legge della proporzionalità diretta fra aumento della concentrazione del catalizzatore e aumento della quantità di substrato scisso nel caso della deamidazione dell'asparagina si attua solo per deboli concentrazioni di asparaginasi, poichè quando la concentrazione del fermento aumenta oltre un certo limite la velocità di deamidazione diminuisce come è confermato dal fatto, che la costante di velocità di reazione presenta valori costanti solo eccezionalmente e in genere presenta dapprima valori crescenti e poi valori decrescenti.

4) La legge secondo cui la velocità di reazione dei catalizzatori sta in ragione inversamente proporzionale alla durata della loro azione nel caso della deamidazione enzimatica dell'asparagina non si attua in

modo costante, poichè in molti casi la quantità di asparagina scissa in periodi di tempo uguali e successivi invece di diminuire rimane immutata, come è confermato anche dal fatto, che la costante di velocità di reazione calcolata secondo la nota formula logaritmica presenta valori crescenti; d'altra parte in alcuni casi la costante di velocità calcolata applicando la formula esponenziale presenta valori costanti, il che dimostra, che l'andamento della deamidazione dell'asparagina in alcuni casi presenta qualche analogia con l'andamento dei fenomeni chimico-fisici dell'adsorbimento.

5) *La deamidazione dell'asparagina per opera dell'asparaginasi decorre eccezionalmente in modo conforme alla teoria delle reazioni catalitiche di primo ordine, poichè in genere il suo andamento si allontana da quello rappresentato dalla legge logaritmica delle reazioni monomolecolari e, in alcuni casi è conforme piuttosto a quello rappresentato dalla legge esponenziale dei fenomeni di adsorbimento.*

* * *

Tra i fatti nuovi dimostrati dalle nostre esperienze ci sembra di dover rilevare specialmente quest'ultimo, e cioè che in alcuni casi la costante di velocità di deamidazione presenta valori crescenti quando sia calcolata con la formula logaritmica, mentre presenta valori costanti, quando sia calcolata con la formula esponenziale, si ha cioè un *comportamento analogo a quello delle reazioni catalitiche in sistemi microeterogenei illustrato da Bredig.*

Recentemente anche Abderhalden e Fodor (loc. cit.) hanno rilevato, che l'andamento della idrolisi enzimatica della glicil-leucina per opera del succo di macerazione del lievito di birra può essere rappresentato in alcuni casi applicando la formula esponenziale dell'adsorbimento, piuttosto che la formula comune logaritmica.

Poichè la deamidazione dell'asparagina da noi studiata rappresenta un fenomeno enzimatico che si attua in un sistema colloidale, e, quindi, in un *sistema microeterogeneo,* possiamo ricercare la spiegazione dei risultati qui avuti e descritti nella ipotesi formulata da Bayliss (1906), secondo cui avvengono *fenomeni di adsorbimento tra i granuli colloidali del fermento e le molecole del substrato, e ammettere, che per questa ragione l'andamento della deamidazione dell'asparagina si può avvicinare a quello dei fenomeni fisico-chimici dell'adsorbimento più che a quello delle reazioni catalitiche unimolecolari, che hanno luogo nei sistemi omogenei;* in effetti il fattore adsorbimento potrebbe permetterci di interpretare

anche alcuni dei risultati ottenuti nelle presenti ricerche; così il fatto, che nelle soluzioni più concentrate di asparagina la deamidazione avviene più lentamente di quanto non richieda la teoria sarebbe spiegato dal fatto, che l'adsorbimento in soluzioni più diluite è relativamente maggiore, che nelle soluzioni più concentrate e, così il fatto che nelle soluzioni più concentrate di asparaginasi la deamidazione è più lenta di quanto non sarebbe richiesto dalla teoria, si potrebbe spiegare pensando che il grado di dispersione dei granuli colloidali e quindi la loro mobilità diminuisce con la concentrazione della soluzione colloidale; resta però da spiegare meglio perchè sia nel caso della deamidazione dell'asparagina da noi studiato, che nel caso della idrolisi della leucilglicina studiato da Fodor l'andamento della reazione non si può rappresentare fedelmente in *tutti i casi* applicando la formula esponenziale.

Roma. — Istituto di Fisiologia Sperimentale della R. Università.

LEVI G. R. e FALDINO M. — Sulla reazione dei diazocomposti con le ammine secondarie aromatiche.

I criteri in base ai quali un diazocomposto viene definito come « forte » riguardo alla reazione di copulazione con le ammine ed i fenoli sono piuttosto empirici. Generalmente si dice che un diazo composto è forte quando è capace di copulare con le ammine ed i fenoli anche in soluzione acida per acido minerale forte. Questo criterio può servirci per stabilire se non una classificazione quantitativa, per lo meno una graduatoria fra i diversi diazocomposti; basterà a tale scopo confrontarli nelle stesse condizioni con una medesima sostanza copulante. E' in base a tale confronto che noi chiamiamo ad esempio diazo forte quello di una nitranilina, diazo debole quello della anilina. Il criterio di forza di un diazo è perfettamente indipendente da quello di stabilità del diazo stesso per es. i diazocomposti derivati dagli acidi naftilaminsolfonici e amidonaftolsolfonici sono molto stabili (alcuni si possono ricristallizzare dall'acqua calda) e non per questo sono diazo forti.

Più difficile appare stabilire una graduatoria nella affinità delle diverse sostanze copulanti perchè qui intervengono fattori più complessi.

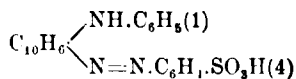
almeno nella maggior parte dei casi che interessano la pratica. È ben noto, ad esempio, il diverso modo di reagire dei diazocomposti con gli acidi amidonaftolsolfonici secondo le condizioni di acidità della soluzione e precisamente la fissazione del diazo avviene in posizione orto all'ammino gruppo in soluzione acida per acido minerale e in posizione orto al gruppo ossidrile in soluzione acetica o carbonatica.

Scopo del presente lavoro è quello di stabilire una graduatoria (rispetto alla affinità per la reazione di copulazione) fra i principali gruppi copulabili e cioè i gruppi fenile, α-naftile e β-naftile. Nel corso di queste ricerche sono state preparate due naftil-naftilendiamine che non erano note ed anche alcuni loro derivati; sono anche state meglio descritte altre naftilnaftilendiamine già note ma non ben identificate.

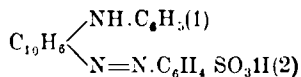
Come diazo composto, particolarmente adatto anche per la stabilità e facilità di preparazione, abbiamo usato il diazoderivato dell'acido solfanilico; la reazione di copulazione, condotta sia in soluzione acetica che cloridrica, è stata fatta con fenil-α-naftilamina, fenil-β-naftilamina, α-α-dinaftilamina, β-β-dinaftilamina, α-β-dinaftilamina.

I risultati ottenuti si possono così riassumere:

1) Il diazo ottenuto con l'acido solfanilico copula in soluzione cloridrica con la fenil-α-naftilamina dando un prodotto dal quale per riduzione con idrosolfito sodico si ottiene la 1-fenil-1.4-naftilendiamina p. f. 148° che era stata ottenuta da Wacker ([1]) dalla nitrosamina e di cui era nota perciò la costituzione 1.4. Al prodotto di copulazione spetta quindi la formula:

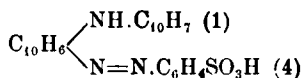
$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH.C_6H_5(1) \\ N{=}N.C_6H_4.SO_3H(4) \end{cases}$$

Il composto ottenuto per copulazione in soluzione acetica ha la identica formula perchè per riduzione dà la stessa fenilnaftilendiamina p. f. 148°.

2) Il diazo dell'acido solfanilico copula con la fenil-β-naftilamina in soluzione acetica o cloridrica nella stessa guisa; si ottiene il prodotto:

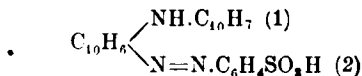
$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH.C_6H_5(1) \\ N{=}N.C_6H_4\ SO_3H(2) \end{cases}$$

([1]) Ann., **243**, 306 (1888).

Ciò è dimostrato dalla formazione in entrambi i casi della α-β-naftofenazina p. f. 142°,5 ([2]) e dal prodotto ottenuto per riduzione dell'azoderivato con idrosolfito; si forma la 2-fenil-1.2-naftilendiamina p. f. 136-137° ([3]).

3) La α-α-dinaftilamina dà col diazo dell'acido solfanilico il prodotto:

$$C_{10}H_6\begin{cases} NH.C_{10}H_7 & (1) \\ N{=}N.C_6H_4SO_3H & (4) \end{cases}$$

Si ottiene lo stesso azoderivato in soluzione cloridrica e in soluzione acetica e ciò è dimostrato dalla formazione della 1-naftil-1.4-naftilendiamina per riduzione di entrambi i prodotti con idrosolfito sodico; Cobenzl ([4]) aveva ottenuto questo prodotto per riduzione con solfuri alcalini dei derivati azoici e prima di lui Wacker ([5]) aveva preparato il prodotto dalla corrispondente nitrosammina. Entrambi questi autori non dànno il punto di fusione della base che infatti non ha un punto netto il suo acetilderivato che si ottiene invece facilmente puro ha un netto punto di fusione a 219°.

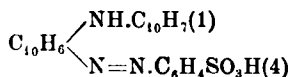
4) La ββ-dinaftilamina non copula col diazo dell'acido solfanilico in soluzione acetica; in soluzione cloridrica dà il prodotto:

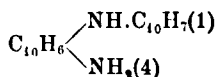
$$C_{10}H_6\begin{cases} NH.C_{10}H_7 & (1) \\ N{=}N.C_6H_4SO_3H & (2) \end{cases}$$

dal quale in presenza di acido cloridrico già a 40° (temperatura fine di copulazione) si ha la α-β-dinaftazina simmetrica p. f. 242-43° ([6]) mentre si rigenera acido solfanilico.

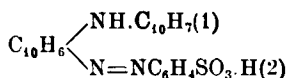
La parte di prodotto copulato ma non ancora trasformato in naftazina è solubile in acqua e per riduzione con idrosolfito sodico dà la 2-naftil-1.2 naftilendiamina riconoscibile dal suo acetilderivato p. f. 214° ([7]).

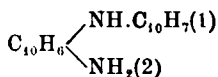
5) La αβ-dinaftazina trattata col diazo dell'acido solfanilico dà in soluzione cloridrica il prodotto:

([2]) *O. N. Witt*, Ber., **20**, 1184 (1887). ([3]) *Zincke* e *Lowson*, Ber., **20**, 1170 (1887). ([4]) Chemiker-Zeitung, 39, 859 (1915). ([5]) Loc. cit. ([6]) *Matthes*, Ber., **23**, 1333 (1890). ([7]) *Fischer*, *Fritzen* e *Eilles*, J. prak. Chem., (2), **79-I**, 567 (1909)

$$C_{10}H_6\begin{cases} NH.C_{10}H_7(1) \\ N{=}N.C_6H_4SO_3H(4) \end{cases}$$

come risulta dimostrato dalla completa stabilità del colorante per riscaldamento con gli acidi diluiti. Per riduzione si ottiene la 1-naftil-1.4-naftilendiamina che non era stata sinora descritta ed il cui acetilderivato fonde a 180°:

$$C_{10}H_6\begin{cases} NH.C_{10}H_7(1) \\ NH_2(4) \end{cases}$$

La stessa α-β-dinaftilamina copulata in soluzione acetica con il diazo dell'acido solfanilico dà il prodotto:

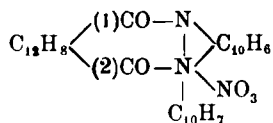
$$C_{10}H_6\begin{cases} NH.C_{10}H_7(1) \\ N{=}NC_6H_4SO_3.H(2) \end{cases}$$

Ciò risulta dal fatto che per riduzione si origina la 2-naftil-1-2-naftilendiamina p. f. 195° che non era stata descritta:

$$C_{10}H_6\begin{cases} NH.C_{10}H_7(1) \\ NH_2(2) \end{cases}$$

il cui acetilderivato fonde a 291°.

Anche il comportamento per riscaldamento con acidi corrisponde alla formula sopra scritta poichè si ottiene la α-β-dinaftazina asimmetrica p. f. 283-84° come Matthes [8] aveva appunto dimostrato per azione degli acidi sul prodotto azoico ottenuto da diazobenzolo in presenza di acetato sodico.

La base libera come tutte le ortodiamine si arrossa fortemente; anch'essa non era stata descritta. Che essa sia effettivamente una ortodiamina risulta anche dal comportamento col fenantrenchinone col quale si condensa facilmente in soluzione acetica dando una base il cui nitrato fu isolato e analizzato:

[8] Ber., **22**, 3344 (1889) e **23**, 1329 (1890).

$$C_{12}H_8\begin{cases}(1)CO-N \diagdown \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad C_{10}H_6 \\ (2)CO-N \diagup \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \quad \diagdown NO_3 \\ \quad\quad\quad\quad C_{10}H_7\end{cases}$$

PARTE SPERIMENTALE.

I. *Derivati della fenil-α-naftilamina.* — Il prodotto di copulazione della fenil-α naftilamina col diazo dell'acido solfanilico fu così ottenuto: si disciolgono 52 gr. = 3/10 di gr. mol. di acido solfanilico 100 % in 16 gr. di carbonato sodico e 300 cc. di acqua, si acidifica con 35 gr. di acido solforico conc. e dopo raffreddamento a 12° si diazota con 22 gr. di nitrito sodico sciolti in poca acqua ed aggiunti in una sola volta. Dopo un'ora si filtra il diazocomposto e lo si sospende in 380 cc. di alcool a 90 %, si raffredda a 12° e si aggiungono 12 gr. di acido cloridrico conc. e poi 50 gr. di fenil-α-naftilamina e si agita tenendo un'ora a 12° poi crescendo circa di un grado ogni ora si raggiunge la temperatura di 30-35°, ci si accerta della sparizione del diazo e si diluisce il prodotto in un litro di acqua tiepida. Esso è colorato in bleu e trattato a caldo con 200 cc. di acqua e 30 gr. di carbonato potassico diventa rosso arancio; dopo 24 ore si filtra e si secca a 100°.

Resa gr. 108,4. Questo metodo è dato da Fierz ([9]) per l'arancio IV (diazosolfanilico + difenilamina) solo fu sensibilmente aumentata la quantità di alcool e l'acido cloridrico fu aggiunto prima della ammina.

Per eseguire la stessa reazione in soluzione acetica i 12 gr. di acido cloridrico furono sostituiti con 20 gr. di acetato potassico sciolto in 10 cc. di acqua. Il prodotto così ottenuto appare rosso bruno ma dopo salificazione acquista lo stesso colore del precedente; resa gr. 100.

Entrambi i prodotti tingono la lana in rosso arancio dello stesso tono e il colorante non subisce alcuna alterazione per trattamento con acido solforico 20 % a caldo.

La riduzione dei coloranti con idrosolfito sodico fu fatta alla ebollizione aggiungendo a porzioni l'idrosolfito nel prodotto addizionato di 20 parti d'acqua e fino a completo scoloramento.

Per il colorante ottenuto a copulazione acida la resa alla riduzione fu del 42 % del peso di prodotto e per quello a copulazione acetica

([9]) Farbenchemie, 167 (1920).

del 50 %. Il prodotto che si forma in entrambi i casi è la fenil-1-naftilendiamina-1.4 [10].

II. *Derivati del fenil-β naftilamina.* — La copulazione in soluzione cloridrica fu eseguita come nel caso precedente; il prodotto ha color rosso vivo che diviene più arancio per salificazione; resa gr. 85. In soluzione acetica il comportamento è perfettamente analogo; resa gr. 95. Per questa e per le successive preparazioni in mancanza di maggiori dettagli si intendono applicate le condizioni precedentemente descritte alla fenil-α-naftilamina.

Entrambi i prodotti tingono la lana in rosso arancio in bagno leggermente solforico; dopo trattamento con acido solforico al 20 % a caldo, come risulta dalle successive prove di tintura, il colorante è completamente scomparso.

Per riduzione con idrosolfito sodico come sopra si ottiene in entrambi i casi lo stesso prodotto e cioè la fenil-2-naftilendiamina 1.2 p. f. 136-137°. Il prodotto di copulazione in soluzione cloridrica diede alla riduzione una resa del 54 % sul peso del colorante e quello della copulazione acetica una resa del 56 %. La base p. f. 136-37° fu ottenuta per purificazione attraverso il cloridrato, non ci fu possibile superare questo valore dato da O. N. Witt (loc. cit.) mentre Zincke e Lowson (loc. cit.) danno per questa base 138-40°. Va osservato che la base arrossa fortemente prima di fondere e perciò il modo col quale avviene il riscaldamento ha una certa influenza sul punto di fusione. Entrambi i prodotti azoici danno per riscaldamento a bagno maria con acido solforico al 20 % la α.β-naftofenazina p. f. 142°,5 con resa quasi teorica.

III. *Derivati della α.α dinaftilamina.* — Le operazioni di copulazione furono condotte con una maggiore quantità di alcool 500 cc. L'acido libero ha un colore nero violaceo da soluzione cloridrica e bruno da soluzione acetica. Resa della copulazione cloridrica gr. 141, della copulazione acetica gr. 146. Per riduzione con idrosolfito sodico si ottenne in entrambi i casi una resa del 60 % sul peso del colorante. Il prodotto avuto appare pel suo comportamento eguale a quello descritto da Wacker (loc. cit.) che preparò la 1-naftil-1.4-naftilendiamina dalla nitrosamina corrispondente.

Cobenzl (loc. cit.) la ottenne per riduzione dei corrispondenti coloranti azoici con solfuri alcalini e con lo stesso metodo preparò la 1-fenil-1.4-naftilendiamina; egli però non diede alcuna costante fisica per la identificazione, Wacker che analizzò il prodotto non da ugualmente punto di fusione; esso infatti non risulta netto nemmeno con prodotto puro;

[10] *Wacker*, loc. cit.

abbiamo ottenuto l'acetilderivato p. f. 219° in aghi bianchi dall'acido acetico glaciale.

IV. *Derivati delle β β-dinaftilamina.* — La β-β-dinaftilamina fu preparata per azione catalitica dello iodio sulla naftilamina ([11]).

La copulazione cloridrica fu condotta con 600 cc. di alcool e 60.5 gr. di dinaftilamina. Il prodotto di reazione gr. 73 è colorato in giallo ocra e non ha proprietà tintorie. Esso è essenzialmente formato da α-β-dinaftazina simmetrica p. f. 242-43°; è evidente che il prodotto di copulazione formato in un primo tempo passa poi col leggero riscaldamento in naftazina.

In soluzione acetica si ha debole colorazione rosso ciliegia che non cambia per trattamento coi carbonati alcalini; il prodotto è β-β-dinaftilamina p. f. 169° inalterata e perciò in soluzione acetica non si ha copulazione apprezzabile.

Data questa difficoltà di copulazione Fischer ecc. (loc. cit.) hanno eseguito copulazioni di questa base in soluzione piridica e per riduzione del derivato azoico hanno ottenuto la 2 naftil-1.2 naftilendiamina il cui acetilderivato fonde a 214°: trattandosi quindi di reazione studiata anche dal nostro punto di vista non abbiamo ritenuto necessario ripetere la preparazione della corrispondente amina anche perchè la formazione della naftazina è l'indice più sicuro della costituzione del derivato azoico.

V. *Derivati della α-β-dinaftilamina.* — La α-β-dinaftilamina fu ottenuta nel seguente modo. Gr. 144 di β-naftolo tecnico e gr. 143 di α-naftilamina tecnica si addizionano di 40 gr. di cloridrato di α-naftilamina secco e si scalda la massa 3 ore a 160° poi 4 ore a temperature crescenti fino a 210°. Il prodotto ottenuto si lava con acido cloridrico diluito, poi con idrato sodico e infine con acqua; si secca e si ricristallizza dall'alcool e benzolo parti uguali; si ottengono gr. 185 di prodotto p. f. 104° e con una seconda cristallizzazione gr. 170 p. f. 107° (p. f. del prodotto puro 110°,5). La resa rispetto al peso di α naftilamina e β-naftolo impiegati è del 59 %. Benz ([12]) aveva ottenuto il prodotto con una resa del 35 % adoperando come condensante il cloruro di calcio, con cloruro di zinco aveva ottenuto una resa maggiore ma un prodotto di assai difficile purificazione.

La copulazione col diazo dell'acido solfanilico fu condotta come nei casi precedenti con 500 cc. di alcool e 60,5 gr. di ammina.

([11]) D. R. P. n. 241853, *Knoll*, Friedlaender. **10**, 180 ed anche D. R. P., **242**, **215** e **250.236** e *Knoevenagel*, J. prak. Chem., (2), **89**, 1 (1914).

([12]) Ber., **16**, 19 (1883).

Il colore dell'acido libero ottenuto per copulazione cloridrica è rosso violaceo e dopo salificazione passa a rosso arancio: rendimento in sale potassico gr. 132. La copulazione in soluzione acetica è più rapida: l'acido libero ha color rosso vivo che passa a rosso arancio per salificazione: resa gr. 118. Il prodotto ottenuto per copulazione cloridrica tinge la lana in rosso arancio e la materia colorante non subisce alcuna alterazione per riscaldamento con acido solforico diluito come risulta dalle successive prove di tintura. Il colorante ottenuto per copulazione acetica tinge anzichè in rosso arancio in rosso vino e, ciò che è più importante, viene completamente scomposto per riscaldamento a bagno maria con acido solforico al 20 %.

Il prodotto di copulazione cloridrica dà alla riduzione con idrosolfito sodico una resa del 66,6 %. La base purificata dall'alcool e dal benzolo diede all'analisi:

trov. %: C 84; H 6; N 9,8.

per $C_{20}H_{16}N_2$ calc. : 84,5; 5,6; 9,9.

Non ha netto punto di fusione: il suo acetilderivalo di aspetto analogo a quello della 1-naftil-1.4-naftilendiamina fonde a 180°.

Il prodolto di copulazione acetica dà alla riduzione con idrosolfito una resa del 66,8 %. La base si lascia ricristallizzare bene dall'alcool in aghi corti incolori che fondono a 195° con forte arrossamento: all'analisi si ebbe:

trov. %: C 84,3; H 5,9; N 9,9.

per $C_{20}H_{16}N_2$ calc. : 84,5; 5,6; 9,9.

Mescolata a caldo in soluzione alcoolica con ugual peso di fenantrenchinone in soluzione acetica si ha l'idrato di dinaftilfenantrazonio $C_{34}H_{22}N_2OH$ che resta in soluzione; per aggiunta di qualche goccia di acido nitrico concentrato si deposita lentamente il nitrato corrispondente che all'analisi diede:

trov. %: N 7,85.

per $C_{34}H_{23}N_3O_3$ calc. : 8,06.

Riassumendo. — *a*) Resta stabilito in ordine decrescente la seguente scala per le affinità alle reazioni di copulazione α-naftil > β-naftile > fenile.

b) Viene dimostrato che in soluzione acida per acido cloridrico la copulazione della α-β-dinaftilamina avviene quantitativamente all'α-naftile.

c) Vengono isolate due nuove naftil-naftilendiamine e precisamente:

1. naftil-1.4-naftilendiamina $C_{20}H_{16}N_2$ acetilderivato p. f. 180°.

2 naftil-1.2 naftilendiamina $C_{20}H_{16}N_2$ p. f. 195° acetilderivato p. f. 291°.

Viene dato il punto di fusione dell'acetilderivato della 1-naftil-1.4-naftilendiamina (p. f. 218°) per la quale ammina non si aveva alcuna costante adatta alla identificazione.

Milano. — Laboratorio di chimica generale del R. Politecnico. Febbraio 1924.

PANIZZON-FAVRE Giacomo — Ricerche sulla sintesi del 2-nitro 1.4-naftochinone.

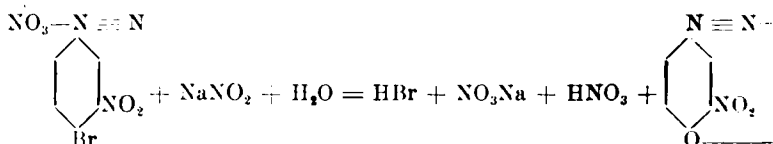
I lavori di Kehrmann [1] sui derivati nitrati dell'idrochinone mi hanno spinto a ricercare se anche nei corrispondenti chinoni della naftalina e precisamente nella 1.4-diossinaftalina e nell'1.4-naftochinone fosse possibile arrivare ad un prodotto di sostituzione nitrato, non ostante la facile ossidabilità dei derivati 1.4 della naftalina nei quali si verifica in genere la distruzione di uno dei nuclei.

Le ricerche furono iniziate con la preparazione dell'1.4-diossinaftalina partendo dall'1.4 aminonaftolo. Si forma dapprima α-naftochinone, che per riduzione con cloruro stannoso dà l'1.4 diossinaftalina [2]. Di questo prodotto fu tentata la nitrazione con acido nitrico, proteggendo i due ossidrili sia col gruppo acetilico, formando la diacetil-1.4-diossinaftalina: ($C_{10}H_6(OC_2H_3O)_2$) [3], come col gruppo benzoilico, formando la dibenzoil-1.4-diossinaftalina: ($C_{10}H_6(OC_7H_5O)_2$).

Il diacetilderivato per azione dell'acido nitrico si ossida e si trasforma in α-naftochinone. Il dibenzoilderivato in soluzione acetica si trasforma in acido o-ftalico, con separazione di acido benzoico.

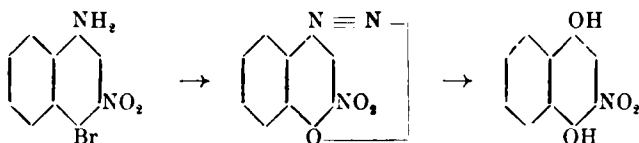
Esclusa la via diretta vennero prese in esame quelle altre vie che potevano lasciar presumere di arrivare al nitroderivato.

Studi recenti [4] hanno dimostrato che la 4-bromo-3-nitro-1-anilina di Nöelting e Collin, diazotata e trattata con eccesso di nitrito di sodio dà luogo alla formazione del 3 nitro-1.4-diazofenolo:

$$NO_3-N\equiv N-C_6H_3(NO_2)-Br + NaNO_2 + H_2O = HBr + NO_3Na + HNO_3 + N\equiv N-C_6H_3(NO_2)-O$$

([1]) Helvetica chimica Acta, 4. 6. ([2]) *Russig*, J. prak. Chem, 2, 62, 32 (1900). ([3]) Ber., 17, 3025; J. pr. Ch., 2. 62. 37; Beil., II, 982; *II, 595. ([4]) *A. Contardi*, R. Ist. Lomb., Scienze e Lettere, Milano (1922).

il quale, bollito con solfato di rame e acido solforico, genera, quantunque con resa assai bassa, il nitroidrochinone (1,3,4).

Perciò seguendo le indicazioni del Contardi e applicandole alla 1.4-bromonaftilamina, speravo poter giungere alla 3-nitro-4-bromo-1-naftilamina e quindi per diazotazione e decomposizione del nitrodiazonaftolo alla nitro-1.4-diossinaftalina:

NH_2, NO_2, Br → N ≡ N —, NO_2, O → OH, NO_2, OH

Ripetuti tentativi di nitrazione della acetil-1.4-bromonaftilamina hanno sortito esito negativo; la nitrazione della 1.4-bromonaftilamina non si effettua affatto, ma si determinano fenomeni di ossidazione tali da distruggere il nucleo della naftalina.

Un altro prodotto che mi lasciava presupporre la possibilità di giungere ad una nitrodiossinaftalina è il 2.4-nitronaftolo: $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$. Esso per parziale riduzione con solfuro di ammonio dovrebbe dare secondo Ebel ([5]) la 2-nitro-4-amino-1-ossinaftalina: $C_{10}H_5NO_2NH_2OH$. Se la reazione così avvenisse, sarebbe poi stato possibile sostituire il gruppo aminico con l'ossidrile e ottenere così la 2-nitro-1.4-diossinaftalina. La riduzione del dinitrofenolo come è descritta da Ebell (l. c.) non avviene. Si forma parzialmente un prodotto di riduzione, e si ripristina nella massima parte il dinitronaftolo, di modo che il prodotto descritto da Ebell, e che risulta avere un punto di fusione 130°, è un miscuglio e non una sostanza unica.

Altro prodotto che poteva lasciare intravedere la possibilità di giungere ad una diossinaftalina è il naftacetol (p.acetilamino-α-naftolo): $C_2H_3O.NH.C_{10}H_6.OH$ ([6]). Il trattamento di questo prodotto con HNO_3 eseguito in soluzione acetica anzichè fornire un derivato nitrato porta alla formazione di un precipitato cristallino, giallo, che fonde a 270°, il quale costituisce un prodotto di ossidazione, il 2.2'-di-1.4 naftochinone: $C_{20}H_{10}O_4$, che trovasi già descritto ([7]), e che fu ottenuto da O. N. Witt e J. Dedichen per una via più complessa di quella da me ora seguita.

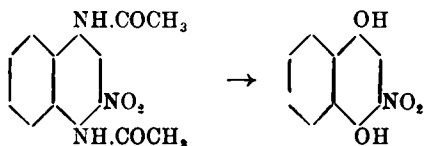
Gli studi di Elbs ([8]) sulla trasformazione dell'o-nitrofenolo in mono-

([5]) Ber., **8**, 564. ([6]) Ber., **29**, 2945 (1896). ([7]) Ber., **30**, 2661. ([8]) J. pr., **2**, 48, 179 (1893).

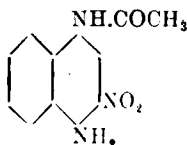
nitroidrochinone mi hanno consigliato di applicare questa reazione al 2-nitro α-naftolo, dal quale si avrebbe dovuto ottenere la nitrodiossinaftalina cercata.

Superate le difficoltà di preparazione del 2-nitro-α-naftolo, approfittando del diverso comportamento dei sali di bario dei due isomeri 1.2 e 1.4-nitronaftolo, l'1.2 nitronaftolo fu sottoposto all'azione ossidante dell'acido cromico e a quella del persolfato di ammonio; il risultato fu negativo non avendo gli ossidanti alcuna azione su questo nitronaftolo.

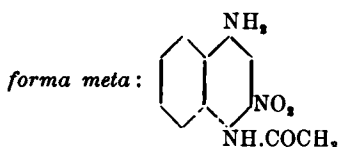
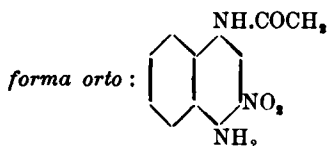
Altra via si prospettava partendo dalla diacetil-p-nitronaftilendiamina che fu oggetto di studio da parte di Kleemann ([9]). Da questo prodotto, per saponificazione dei due gruppi acetilici si avrebbe dovuto ottenere la nitro-p-naftilendiamina e a sua volta questa, per diazotazione dei due gruppi aminici e susseguente sostituzione con due gruppi idrossilici, avrebbe dovuto dare l'o-nitro-1.4-diossinaftalina:

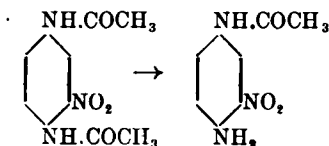
$$C_{10}H_5(NH.COCH_3)_2NO_2 \rightarrow C_{10}H_5(OH)_2NO_2$$

Kleemann accenna molto succintamente e senza dati di fatto alla riscontrata impossibilità di eliminare i gruppi acetilici della nitro-diacetil-p-naftilendiamina, e le ricerche che egli necessariamente avrà fatto su tale eliminazione e sulla trasformazione che tale prodotto può subire per azione della potassa alcoolica, dell'acido cloridrico e dell'acido solforico sono esposte molto sommariamente; si accenna solo che si formano prodotti la cui analisi dimostra non essere essi la nitronaftilendiamina che per saponificazione dovrebbe derivare.

Io ho tentato la saponificazione della nitrodiacetil-p-naftilendiamina coi metodi ordinari. Un risultato parziale ho ottenuto trattando il nitrodiacetilderivato con acido solforico a 95 % a + 70° a bagno maria; si elimina in tal modo uno solo dei gruppi acetilici, restando così una nitro-monoacetil-p naftilendiamina, a cui per le ulteriori ricerche che andrò ad esporre si deve attribuire la seguente costituzione:

$$C_{10}H_5(NH.COCH_3)(NO_2)(NH_2)$$

([9]) Ber., 19, 334 (1886).

In effetto per una nitromonoacetil-p-naftilendiamina esistono due possibilità di posizione del gruppo NO_2 e cioè che esso si trovi in posizione *orto* ovvero in posizione *meta* rispetto al gruppo aminico libero, e cioè si possono avere queste due forme:

forma orto: $NH.COCH_3$ / NO_2 / NH_2 *forma meta*: NH_2 / NO_2 / $NH.COCH_3$

Nella serie del benzolo è conosciuta la 3.nitro.diacetil-p-fenilendiamina [10]; che saponificata forma la 3.nitro-mono-acetil-p fenilendiamina:

$NH.COCH_3$ / NO_2 / $NH.COCH_3$ → $NH.COCH_3$ / NO_2 / NH_2

col gruppo NO_2 in posizione *orto* rispetto al gruppo aminico libero [11].

Per analogia è quindi probabile che anche nella 3.nitro-diacetil-p-naftilendiamina, per saponificazione, si elimini l'acetile che trovasi in posizione *orto* rispetto al gruppo NO_2: dando luogo alla formazione di un nitrocomposto notevole per i derivati che avrebbe potuto dare per sostituzione di alogeni al gruppo aminico libero, o per riduzione del gruppo NO_2 in NH_2.

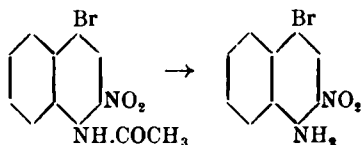
Mi interessava quindi stabilire se la funzione aminica libera fosse effettivamente quella in posizione *orto* ovvero quella in posizione *meta* al gruppo NO_2.

In fatto se si tratta della forma *meta* allora sostituendo con bromo il gruppo aminico libero si dovrebbe avere la 4-bromo-2-nitro-1-acetil-naftilamina che è nota [12], e che ha un punto di fusione 229-232°. A questo acetil-derivato corrisponde poi la 4-bromo.2.nitro-1.naftilamina:

[10] *Kleemann*, Ber., **19**, 340; *Landenburg*, Ber., **17**, 148. [11] *Kleemann*, Ber., **19**, 339. [12] *Armstrong* e *Rossiter*, Proc. chem Soc. 186 (1891); Ber., **25**, R. 750 (1893).

Br → Br

NO_2 NO_2

$NH.COCH_3$ NH_2

che è pure descritta, e che ha un punto di fusione 200° [13].

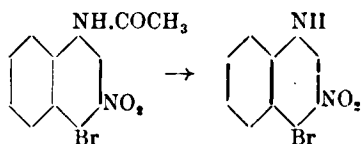
In una serie di lavori eseguiti da Körner e Contardi [14] su aniline variamente sostituite e contenenti i gruppi sostituenti nei vari posti possibili, venne provato che la sostituzione del gruppo aminico col bromo o col cloro, specialmente quando nel nucleo in *orto* o in *para* rispetto al gruppo aminico siano contenuti sostituenti fortemente elettronegativi, può facilmente determinarsi, facendo agire sui cloruri o bromuri di diazonio il cloruro od il bromuro ramico. Ho perciò ricorso a tale procedimento per la sostituzione dell'alogeno al gruppo aminico libero della nitromonoacetil-p-naftilendiamina. La sostituzione di fatti si effettua; diazotando e trasformando con bromuro ramico il diazocomposto si ottiene una bromo-nitro-acetilnaftilamina sotto forma cristallina, avente un punto di fusione 223°; questo composto per saponificazione dà la corrispondente bromonitronaftilamina, avente un punto di fusione 132°. Operando con cloruro ramico, il diazocomposto dà rispettivamente una cloro-nitro-acetil- e una cloro-nitro-naftilamina.

Il punto di fusione, specie nella bromonitronaftalina qui ottenuta (+ 132°) è nettamente diverso da quello della bromonitronaftilamina descritta dalla letteratura, la quale ha l'alogeno in posizione *meta* rispetto al nitrogruppo; essa fonde a + 200°. Trattasi quindi di un altro bromoderivato a cui non può che attribuirsi la costituzione di (4.bromo-3-nitro-1.acetilnaftilamina) nel caso del derivato acetilato, e la costituzione di (4.bromo-3-nitro-1-naftilamina), nel prodotto saponificato:

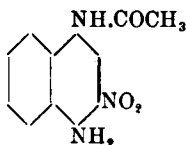
$NH.COCH_3$ NII

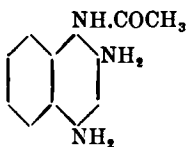
→

NO_2 NO_2

Br Br

[13] *Liebermann* e *Scheiding*, Ber., **8**, 1108 (1875); **A. 183**, 258 (1876); *Armstrong* e *Rossiter*, Proc. c S., 186 (1891); *Meldola*, J. c., S. **47**, **497** (1885); J. B., 750 (1885). [14] Rend. Accad. Lincei, **22, 1**, 625 (1913); Id., **23, 1**, 218 (1914; Id., **11**, 633 (1914); Id., **45**; Id. **24**, 1, 888 (1915); Id., **25**, II, 339 (1915); Questa Gazzetta, **47**, 227 (1917); Rend. Soc. chim. Ital., **2**, 7, 123.

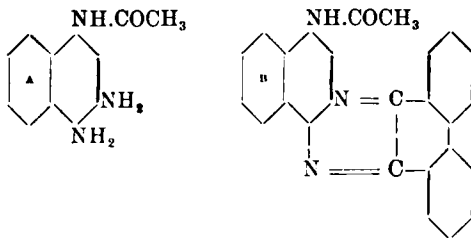
Conseguentemente alla monoacetil-nitro-naftilendiamina da cui siamo partiti per aver questi alogenoderivati si deve attribuire per il nitrogruppo la posizione *orto* rispetto al gruppo aminico libero e quindi deve trattarsi in questo caso di una 3.nitro.1.acetil-p-naftilendiamina:

$NH.COCH_3$
NO_2
NH_2

Questa ipotesi viene inoltre confermata dalla riduzione del gruppo nitrico contenuto nella nitroamina a gruppo aminico. Essa venne da me eseguita con ferro ed acido acetico. Il prodotto di riduzione a seconda della posizione del gruppo NO_2 potrebbe risultare sotto la forma di una *meta-* ovvero di una *orto-diamina.* La diamina risultante da questa riduzione differisce in effetto dalla 1.monoacetil-2-4-triaminonaftalina:

$NH.COCH_3$
NH_2
NH_2

già conosciuta ([15]).

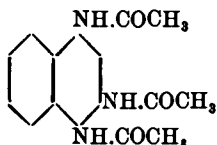
Difatti mentre questa ha un punto di fusione 189° e non dà luogo a prodotti di condensazione con fenantrenchinone, la diamina da me ottenuta e che fonde a + 238°, possiede la caratteristica proprietà degli *orto*-derivati di condensarsi con fenantrenchinone. Si può perciò concludere trattarsi in questo caso di una ortodiamina, 1.acetilamino-3.4-ortonaftilendiamina corrispondente alla costituzione A); e al prodotto di condensazione col fenantrenchinone deve attribuirsi la seguente costituzione B):

A: $NH.COCH_3$, NH_2, NH_2

B: $NH.COCH_3$, N = C—, N —— C—

([15]) D. R. P., 151768; 2, 274, C. (1904), *Friedländer*, 7, 544.

Questa ortodiamina forma anche con β'naftochinone il corrispondente prodotto di condensazione, e sottoponendola ad acetilazione, essa dà luogo alla 1.3.4-triacetil-triamino-naftalina:

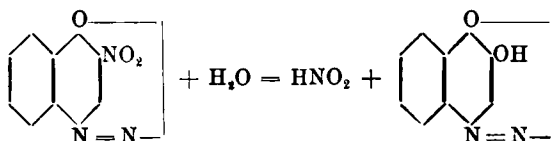
$$\text{Naftalina con } NH.COCH_3 \text{ in 1, 3, 4}$$

NH.COCH$_3$
NH.COCH$_3$
NH.COCH$_3$

prodotto molto stabile in confronto dell'ortodiamina e sul quale io potei fare le necessarie determinazioni di analisi elementare.

Stabilita la posizione del gruppo nitrico nella 3.nitro-1-acetil-p-naftilendiamina e nei suoi alogenoderivati, riportandomi ai lavori sulla 3.nitro-4-bromo-1-anilina di Nöelting e Collin che ho già precedentemente citati, e, data la analogia di questo derivato del benzolo colla 4.bromo. 3.nitro-1-naftilamina da me ottenuta, ho cercato di arrivare all'1.4-diossi-3-nitronaftalina attraverso il processo di diazotazione e scomposizione successiva del diazonitronaftolo.

Il procedimento si svolge regolare sino ad ottenere il diazonitronaftolo, ma la scomposizione di esso con soluzione acquosa molto concentrata di solfato di rame, allo scopo di elevare la temperatura di reazione, qui si manifesta in modo assai più profondo che non nel caso analogo del diazofenolo in cui si genera il nitro-idrochinone.

Il gruppo diazo esercita una funzione elettronegativa particolarmente forte, maggiore di quella di qualunque gruppo, e che fu già osservata da H. A. J. Schoutissen ([16]); nel nostro caso il diazo-nitronaftolo non genera la nitrodiossinaftalina, giacchè il gruppo di diazonio provoca l'uscita del gruppo NO_2 prima di scomporsi, ed il suo posto viene sostituito dall'ossidrile:

$$\text{(O—, } NO_2\text{, N=N—)} + H_2O = HNO_2 + \text{(O—, OH, N=N—)}$$

così che alla fine della reazione si ottiene il 2.ossi.α.naftochinone che fu già studiato da Th. Diehl e V. Merz ([17]), in luogo della nitrodiossinaftalina.

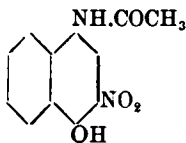
([16]) Recueil des Travaux chim. des Pays Bas. Tome 40, 12 767. ([17]) Ber., 11. 1314 (1878).

Un ultimo tentativo fu da me fatto per giungere al nitroderivato della 1.4-diossinaftalina e cioè eliminare dalla 3.nitro.4.amino.1-acetilnaftilamina il gruppo acetilico che ancora protegge il gruppo aminico in posizione meta rispetto al gruppo nitrico, per avere la nitrodiamina e da questa la nitrodiossinaftalina.

Trattando la 3.nitro.4.amino.1.acetilnaftilamina con NaOH si ha svolgimento di NH_3. Insistendo nell'azione della soda caustica sino a completa eliminazione dei vapori di NH_3 e quindi portando a reazione acida la soluzione con HCl, si ottiene una sostanza gialla, cristallina, costituente l'1.acetilamino.3.nitro.4.naftolo, che fonde a 245°:

NH.$COCH_3$

NO_2

OH

e che rappresenta il nitroderivato del p.acetilamino-α-naftolo che da me fu già citato a pag. 827.

Questo nitroderivato non si saponifica nemmeno per trattamento in autoclave a 5 atm. con H_2SO_4 30 %. Accanto a resina si riottiene l'1.acetilamino.3.nitro.4.naftolo. Ne consegne che il gruppo acetilico in meta al gruppo NO_2 non si saponifica, ma il solo gruppo NH_2 libero si elimina, lasciando il suo posto all'ossidrile.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione della di-benzoil-1.4-diossinaftalina.

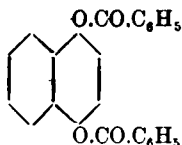
Gr. 16 della 1.4-diossinaftalina preparata per riduzione dell'1.4-naftochinone secondo le indicazioni di Russig ([18]) si mescolano intimamente con gr. 45 di anidride benzoica, si introducono in un palloncino e si portano in fusione su bagno di olio. Ottenuta una soluzione limpida della massa, si versa in acqua, si separa per filtrazione il prodotto che si è rappreso, si tritura in mortaio, si lava bene su filtro con acqua satura di $NaHCO_3$, si riprende il prodotto con acqua, si asciuga e

([18]) J. prakt. Chem., **2**, 62, 32 (1900).

si cristallizza ripetutamente dall'acido acetico, decolorando con carbone animale. Si lava ancora con alcool e si ricristallizza dall'acido acetico glaciale. Si ottengono cristalli bianchi, minuti, lucenti, che fondono a 169°.

Il prodotto corrisponde alla formula: $C_{24}H_{16}O_4$:

$$O.CO.C_6H_5$$

$$O.CO.C_6H_5$$

Preparazione del 2-nitro-1-naftolo.

Questo composto secondo la letteratura attuale viene preparato trattando all'ebollizione con NaOH conc. l'o-acetonitro-α-naftilamina [19], ovvero partendo dall'α-benzoil-2-nitronaftilamina trattata con KOH [20]. In ambedue i casi la difficoltà stà nella separazione dei due isomeri 1.2 e 1.4-acetil-nitro-naftilamina. La separazione meccanica dei cristalli è lunga ed incerta, così pure la saponificazione del 4 derivato con KOH dalla soluzione alcoolica dei due isomeri e susseguente trattamento con H_2SO_4 per portare in soluzione la 4-nitronaftilamina non è impiegabile quando interessi avere il 2.nitronaftolo. Mi sono perciò valso del seguente procedimento che ritengo più sollecito e sicuro per la separazione dei due isomeri. Eseguita la acetilazione dell'α-naftilamina secondo il metodo di Pinnow [21] impiegando acido acetico al 50 % e anidride acetica, e quindi nitrando l'acetilderivato secondo le indicazioni di Lellmann, Remy [22], ho ottenuto la miscela dei due isomeri 1.2 e 1.4-acetil-nitro-naftilamina.

Gr. 50 dei due isomeri furono introdotti in un matraccio contenente una soluzione acquosa di gr. 18 NaOH in 500 cc. (2 mol. circa di NaOH per molecola di prodotto). Il matraccio fu posto in autoclave e tenuto per 10 ore alla pressione di 10 atm. Il liquido che ne risulta dopo tale trattamento, e che si presenta fortemente colorato in rosso scuro, venne filtrato; il residuo fu ripreso con acqua bollente e aggiunto, filtrandolo, al liquido già avuto dalla prima filtrazione. Al liquido to-

(19) *Liebermann*, A. 183, 246; *Lellmann*, *Remy*, Ber., **19**, 802. (20) *Worms*, Ber., **15** (1915). (21) Ber. **33**, 418. (22) Ber., **19**. 797; **20**, 892.

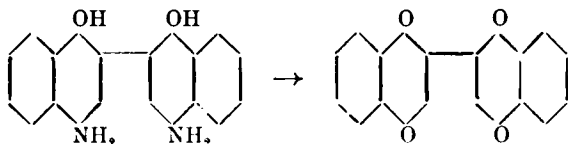
tale venne aggiunta una soluzione concentrata di cloruro di bario, lasciando quindi in riposo per circa un'ora. Indi venne separato il precipitato filtrando e lavando. Il precipitato di un bel colore rosso e che è costituito dal sale di bario dei due isomeri 1.2- e 1.4-nitronaftolo — $Ba(O.C_{10}H_6NO_2)_2 + 3H_2O$ — venne portato in sospensione in acqua, fu aggiunta la quantità necessaria di HCl per scomporre il sale di bario, e si portò all'ebollizione. Si ottenne con ciò una parte insolubile cbe rimane sospesa nel liquido e che è costituita dal 1.2-nitronaftolo, mentre nel liquido rimane disciolta la quasi totalità dell'1.4-nitronaftolo. Separata per filtrazione la parte solida, questa venne ripresa a caldo con acqua contenente ammoniaca in modo da portare la massa ln soluzione, fu rifatto il sale di bario, che a sua volta fu decomposto con HCl, ripetendo l'operazione come sopra è detto. Sul filtro rimane l'1.2-nitronaftolo puro, mentre il derivato 1.4- si può ricuperare per distillazione della soluzione in corrente di vapore, (differenziazione dal derivato 1.2).

Il 2-nitro-1-naftolo così ottenuto, corrisponde nelle sue proprietà a quello ottenuto coi metodi di Liebermann, Lellmann, Worms su accennati, e fonde a 128°. Si presenta in forma di tenni cristalli giallo chiari.

Preparazione del 2.2'-di-α-naftochinone.

O. N. Witt e J. Dedichen ([23]) hanno ottenuto questo composto trattando il cloridrato del 4 4'-diamino-1.1-diossi-β-β-dinaftile con acido nitrico (d. 1.4):

OH OH → O O

NH_2 NH_2 O O

Ad eguale resultato io sono pervenuto trattando il p acetilamino-α-naftolo (naftacetol, $C_2H_3O.NH.C_{10}H_6.OH$) in soluzione acetica con acido nitrico. Questo composto anzichè nitrarsi come potrebbe essere prevedibile per dar luogo ad un nitroacetilaminonaftolo, non conosciuto, e che dimostrerò in seguito di aver ottenuto per altra via, dà luogo alla

([23]) Ber., **30**, 2664.

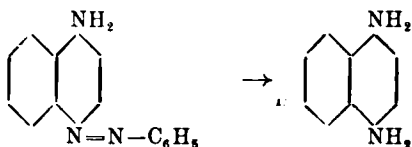
formazione d'un prodotto di ossidazione costituente appunto il 2.2'-di-1.4-naftochinone su accennato.

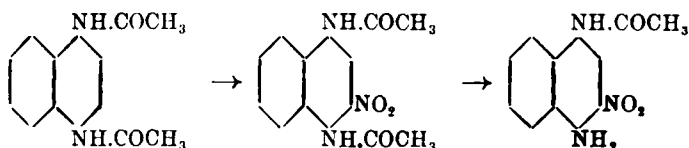
Il p-acetilamino-α-naftolo fu da me ottenuto secondo le indicazioni di O. N. Witt e J. Dedichen ([24]) partendo dal cloridrato del p.amino-naftolo, che ho ottenuto secondo i lavori di Seidel ([25]) per riduzione con $SnCl_2$ e HCl dell'arancio di α-naftolo $(OH.C_{10}H_6.N_2.C_6H_4.—SO_3Na)$. Sul p.acetilamino α-naftolo (gr. 10, circa $^1/_2$ molecola) disciolto in 100 gr. di acido acetico glaciale, tenendo la soluzione raffreddata a 0°, ho aggiunto a poco a poco gr. 5 di HNO_3 [d. 1,40 (65 %)], pari a $^1/_2$ molecola, disciolti a lor volta in 20 gr. di acido acetico glaciale. A soluzione ultimata ho versato il tutto in acqua contenente ghiaccio e si è così separato un composto che filtrato, asciugato e ricristallizzato dall'alcool ha dato cristalli giallo chiari, fondenti a 270° e aventi le uguali caratteristiche del 2.2'-di-1.4-naftochinone di Witt e Dedichen.

Preparazione della 3-nitro-1-acetil-p-naftilendiamina.

Punto di partenza delle ricerche fatte per arrivare a questo prodotto furono gli studi di Kleemann ([26]) e i diversi passaggi seguiti si possono schematicamente indicare come segue:

a) Trasformazione della benzol-azo-α-naftiiamina in paranaftilendiamina:

NH_2 / $N{=}N{-}C_6H_5$ → NH_2 / NH_2

b) Diacetilazione della p-naftilendiamina, sua nitrazione, e saponificazione di un gruppo acetilitico:

$NH.COCH_3$ / $NH.COCH_3$ → $NH.COCH_3$ / NO_2 / $NH.COCH_3$ → $NH.COCH_3$ / NO_2 / NH_2

([24]) Ber., **29**, 2945 (1896). ([25]) Ber., **25**, 425. ([26]) Ber., **19**, 334 (1886).

Seguono ora i metodi eseguiti per ottenere i diversi composti:

1. *Preparazione della benzol-azo-α-naftilamina:* $C_6H_5-N_2-C_{10}H_6.NH_2$. — Griess ([27]) consiglia il nitrato di diazobenzolo; io ho preferito preparare il cloridrato come segue:

Gr. 290 di α-naftilamina si sciolgono in 1000 cc. di alcool.

Gr. 186 di olio di anilina (2 mol.) si diluiscono con 600 cc. di acqua e quindi si aggiungono 500 cc. HCl d. 1.18 (35 %).

Allorchè la soluzione del cloridrato di anilina è fredda si aggiunge ghiaccio portando la temperatura a —10°. Indi tenendo la massa agitata con agitatore meccanico, aggiungesi prontamente una soluzione di $NaNO_2$ contenente gr. 140 di $NaNO_2$ al 100 %, vale a dire cc. 700 di soluzione $NaNO_2$ al 20 %. La temperatura non deve elevarsi oltre +5° e la reazione alla carta amido-iodurata deve essere netta. Si versa allora la soluzione diazoica, che deve essere limpida, nella soluzione alcoolica di α-naftilamina, rimestando accuratamente. Si forma una densa poltiglia bruno-scura a riflessi violacei. Si filtra per aspirazione e si lava bene sino a reazione neutra.

Il cloridrato della benzol-azo-α naftilamina così ottenuto (p. f. 204-206°) e che è molto poco solubile in acqua, solubile in acido acetico con colorazione rosso-violacea, ancor umido si impiega per la:

2. *Preparazione della p-naftilendiamina*: $C_{10}H_{10}N_2$. — Essa si esegue riducendo piccole porzioni del prodotto antecedente, seguendo le indicazioni di Bamberger e Schieffelin ([28]) con polvere di zinco e acqua. Il solfato della p-naftilendiamina che con tale procedimento si ottiene, si presenta in minutissimi cristalli bianchi che man mano si vanno colorando in rosa-violaceo.

3. *Acetilazione della p-naftilendiamina*: $C_{10}H_6(NH.COCH_3)_2$ p. m. 242.

Il solfato della p-naftilendiamina venne acetilato variando però le indicazioni di Bamberger e Will ([29]).

Gr. 100 del solfato della p-naftilendiamina si mescolano intimamente con 100 gr. di acetato di sodio fuso, secco, finamente polverizzato. Si introduce la miscela in un pallone da 1000 cc. munito di apparecchio a ricadere e si aggiungono gr. 400 di anidride acetica e un po' di carbone animale allo scopo di facilitare la decolorazione del prodotto finale. Si scalda in bagno di olio per circa 7 ore a + 160°.

Il diacetilderivato formatosi, e che si presenta come una massa densa, semifusa, si versa in circa 4 litri di acqua bollente, contenuti in una capsula. Si aggiunge altro carbone animale, e si porta all'ebol-

([27]) Ann. **60**, 137. ([28]) Ber., **22**, 1381 (1889). ([29]) Ber., **22**, 1381 (1889).

lizione. Si filtra: dal filtrato per raffreddamento si separa l'acetilderivato sotto forma di cristalli bianchi, lucenti, minuti. Si filtra, si lava, si riuniscono le acque madri che si concentrano per evaporazione per espellere l'acido acetico in eccesso, e si ottiene così una seconda cristallizzazione, con un rendimento di gr. 75 dalla prima, e gr. 15 dalla seconda parte. Si diluisce con acqua per eliminare il solfato di sodio presente. Si filtra, si lava e si asciuga. La seconda cristallizzazione si presenta leggermente colorata in bruno. Il prodotto puro fonde a + 305°.

4) *Preparazione della 3.nitro-diacetil-p-naftilendiamina:* $NO_2—C_{10}H_5(NH.CO.CH_3)_2$.

Venne da me eseguita secondo le indicazioni generiche date da Kleemann, e a mio avviso, ritengo che le migliori condizioni di operare sieno le seguenti:

A gr. 60 di diacetil-p-naftilendiamina si aggiungono in un Erlenmeyer gr. 150 di acido acetico glaciale, e quindi, raffreddando esternamente e agitando, si aggiungono a poco a poco gr. 115 di HNO_3 d. 1.52. Con tale quantità di acido nitrico, avendo cura di evitare una elevazione di temperatura, si ottiene una soluzione perfetta che si versa rapidamente in un forte volume di acqua (circa 10 litri). Si agita bene in modo da suddividere perfettamente il precipitato che si forma; si lascia in riposo per alcune ore, indi si filtra il precipitato giallo chiaro, che costituisce la 3-nitro-diacetil-p-naftilendiamina. Lavata accuratamente e cristallizzata dall'alcool forma cristalli gialli aghiformi, che fondono a 295°.

5. *Preparazione della 3.nitro-1-acetil-p-naftilendiamina.* — Kleemann [30] ebbe a riscontrare la impossibilità di saponificare i due gruppi acetilici contenuti nella 3.nitro-diacetil-p-naftilendiamina.

I diversi tentativi da me fatti hanno portato a stabilire un metodo per ottenere una parziale saponificazione e cioè la eliminazione del gruppo acetilico in orto al gruppo nitrico. Ho a questo scopo asciugato accuratamente gr. 10 della 3.nitro-diacetil-p-naftilendiamina finamente polverizzata, e in un Erlenmeyer della capacità di 250 cc. ho introdotto la sostanza e gr. 70 di acido solforico 95 %. Agitando continuamente ho portato in soluzione il prodotto, elevando a poco a poco la temperatura a + 70° su bagno maria, e ho mantenuto esattamente questa temperatura per circa 15 minuti, quanti bastano perchè cessi lo sviluppo di acido acetico, riconoscibile alla reazione acida dei vapori, al leggero odore e alla schiuma che si forma sulla superficie del liquido,

[30] Ber., 19, 334 (1886).

e che poi scompare. Ad operazione ultimata ho versato il tutto in 2 litri di acqua fredda, agitando bene. Ho lasciato separarsi il precipitato bruno che si forma, ho filtrato, lavato sino a reazione neutra, asciugato e quindi, ripreso il prodotto con alcool, ho portato all'ebollizione aggiungendo carbone animale. Il prodotto è poco solubile nell'alcool anche bollente, e quindi occorre riprendere ripetutamente con nuovo alcool il residuo. Dopo filtrazione a bollente e raffreddamento si separano cristalli giallo-aranciati, aghiformi, splendenti, i quali per essicamento a + 120° cangiano il loro colore in rosso-aranciato, per eliminazione di una molecola di acqua di cristallizzazione.

Il prodotto poco solubile in alcool, acido acetico, acqua, fonde a + 273°, p. m. 245, per il prodotto anidro.

Analisi: Una parte della sostanza ottenuta per cristallizzazione dall'alcool ed essiccata su $CaCl_2$ fu quindi essicata in stufa a + 120° sino a peso costante:

Gr. 0,6595 hanno dato gr. 0,0460 di perdita di H_2O.

trov. %: H_2O di crist. 6,90.

per $C_{12}H_{11}O_3N_3 + H_2O$ calc. : 6,85.

Sostanza essicata a 120°:

Sostanza gr. 0,1480: N_2 cc. 22,1 a 19° e 751 mm.

» gr. 0,2195: CO_2 gr. 0,4966; H_2O gr. 0,092.

trov. %: C 58,34; H 4,68; N 16,87.

per $C_{12}H_{11}O_3N_3$ calc. : 58,87; 4,48; N 17,14.

Sostanza essiccata su $CaCl_2$:

Sostanza gr. 0,1860 CO_2 gr. 0,372; H_2O gr. 0,085.

trov. %: C 54,56; H 5,11.

per $C_{12}H_{11}O_3N_3 + H_2O$ calc. : 54,75; 4,93.

Preparazione della 4-bromo-3-nitro-1-acetilnaftilamina e della 4-bromo-3-nitro-1-naftilamina.

Gr. 2,500 della 3.nitro-1-acetil-p-naftilendiamina furono da me mescolati intimamente con gr. 2,500 di $NaNO_2$. In un piccolo mortaio raffreddato esternamente con ghiaccio, contenente gr. 30 di H_2SO_4 conc. ho aggiunto a poco a poco la miscela della sostanza agitando e triturando continuamente sino a completa soluzione. Il diazoderivato così formatosi ho versato in una capsula contenente ghiaccio triturato finamente, e quindi ho rapidamente filtrato. Il filtrato ho versato in una soluzione di gr. 100 KBr e gr. 90 $CuSO_4$ in 350 cc. di acqua. Ho ri-

scaldato a 55° a bagno maria, indi ho lasciato in riposo per due ore, ho filtrato, lavato, asciugato e quindi cristallizzato dall'alcool, ottenendo una sostanza cristallina giallo-canarino, che fonde a 223°, costituente la 4.bromo-3-nitro-1-acetilnaftilamina (p. m. 309):

Sostanza gr. 0,2141 N_2 cc. 17,4 a 25° e 755 mm.

trov. %: N 9,00.

per $C_{12}H_9O_3N_2Br$ calc. : 9,06.

Ho quindi proceduto alla saponificazione di questa sostanza. Gr. 2 della 4.bromo-3-nitro-1-acetilnaftilamina ho sciolto in alcool aggiungendo gr. 2 KOH, riscaldando a bagno maria per tre ore. Ho quindi evaporato l'alcool e ripreso con acqua. Il precipitato che si forma ho lavato, asciugato e ricristallizzato dall'acqua ottenendo cristalli setacei rossi, che fondono a +132°. Ho stabilito la costante presenza dell'alogeno nella sostanza saponificata la quale corrisponde alla 4-bromo 3-nitro-naftilamina $C_{10}H_5(Br)(NO_2)(NH_2)$ p. m. 267:

Sostanza gr. 0,2540: N_2 cc. 23,3 a 19° e 754 mm.

trov. %: N 10,39.

per $C_{10}H_7O_2N_2Br$ calc. : 10,48.

Preparazione della 4.cloro-3-nitro-1-acetilnaftilamina e della 4.cloro-3-nitro-1-naftilamina.

Gr. 3,5 della 3.nitro-1-acetil-p-naftilendiamina ho intimamente mescolato a gr. 3,5 di $NaNO_2$ e in un mortaio esternamente raffreddato con ghiaccio e contenente gr. 35 di H_2SO_4 conc. ho introdotto lentamente la miscela sempre rimestando accuratamente in modo da avere una completa soluzione. Il diazocomposto così formatosi ho versato in ghiaccio e tale soluzione ho rapidamente filtrato, mantenendo raffreddato il liquido di filtrazione, Ho quindi aggiunto una soluzione acida per HCl di $CuCl_2$ + 2Aq + NaCl (1 mol. di $CuCl_2$ per ogni molecola di H_2SO_4 impiegata). Ho quindi riscaldato a bagno maria sino a completo svolgimento di azoto. Ho separato il precipitato per filtrazione; ho lavato, asciugato e sciolto in alcool, in cui il prodotto è solubilissimo. Indi, aggiunto carbone animale, ho bollito e filtrato; ho diluito l'alcool con acqua sino ad intorbidamento, e ho riportato in solusione il precipitato bollendo; quindi ho cristallizzato per raffreddamento, ottenendo cristalli minuti, giallo-chiari, con un rendimento di gr. 2, pari al 57 %.

Il prodotto fonde a 223° e costituisce la 4.cloro-3-nitro-1-acetilnaftilamina (p. m. 264):

Sostanza gr. 0,2710: N_2 cc. 24,6 a 21°,5 e 745 mm.
trov. %: N 10,04.
per $C_{12}H_9O_3N_2Cl$ calc. : 10,06.

La 4.cloro-3-nitro-1-acetilnaftilamina ho quindi saponificato seguendo lo stesso procedimento impiegato per l'acetilbromoderivato, ed ho ottenuto un prodotto cristallino, setaceo, rosso vivo, fondente a +156° e che costituisce la 4.cloro-3-nitro-1-naftilamina $C_{10}H_5(Cl)(NO_2)(NH_2)$ p. m. 246.

Preparazione della 1.acetilamino-3.4-ortonaftilendiamina.

Gr. 4,900 della 3.nitro-1-acetil-p-naftilendiamina ho introdotto a poco a poco, sempre rimestando, in una capsula di porcellana riscaldata a bagno maria, e contenente gr. 12 di ferro porfirizzato e cc. 12 di soluzione 5 % di acido acetico. Man mano che la soluzione evapora ho aggiunto piccole quantità di acqua in modo da conservare la massa allo stato di densa poltiglia facilmente rimestabile. La riduzione, avendo cura di aggiungere gradualmente l'acetilnitro-p-naftilendiamina e di rimestare costantemente, avviene in modo regolare e totale in breve tempo.

A riduzione ultimata ho portato a secco su bagno maria per espellere le tracce di acido acetico libero. La massa polverulenta ho introdotto in un Erlenmeyer, ho aggiunto 500 cc. di acqua e ho portato alla ebollizione. Ho quindi filtrato bollente alla pompa il più rapidamente possibile e ho lasciato raffreddare. Dal liquido si separano per raffreddamento abbondanti aghi bianchi, setacei, costituenti la 1.acetilamino-3.4 ortonaftilendiamina. Separo per filtrazione alla pompa il precipitato bianco che lavo rapidamente con acqua fredda, e quindi asciugo in essicatore a vuoto. Il prodotto è facilmente ossidabile e a poco a poco va a colorarsi tenuamente in verde scuro.

Le acque madri contengono ancora una parte della ortodiamina. Rendo perciò il liquido leggermente alcalino con Na_2CO_3 e porto alla ebollizione per separare il ferro ancora presente; filtro alla pompa ed evaporo a secco nel vuoto in apparecchio a distillazione; ottengo un prodotto giallo verdastro a struttura cristallina che è costituito dall'ortodiamina con presenza di prodotti di ossidazione. Riprendo con poca acqua fredda il prodotto che aderisce alle pareti del pallone, filtro alla pompa, lavo con poca acqua e asciugo in essiccatore.

Stante la facile ossidabilità della ortodiamina ed il fatto di non aver trovato un solvente adatto giacchè essa, insolubile negli idrocar-

buri aromatici, nell'etere, nel cloroformio, si scioglie bensì in alcool o in acido acetico, ma il prodotto che risulta dalla cristallizzazione da questi solventi non possiede più la caratteristica delle ortodiamine di dare prodotti di condensazione, ho ricorso alla acetilazione dei gruppi aminici 3 e 4 della ortodiamina per avere un prodotto puro e stabile, idoneo ad essere analizzato.

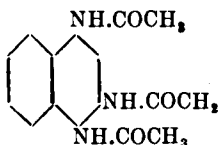
Acetilazione della 1.acetilamino-3-4-ortonaftilendiamina.

Gr. 2 della ortodiamina si trattano in bagno d'olio a +160° per due ore con 10 gr. di anidride acetica. In essa l'ortodiamina è insolubile, ma il rapido cambiamento d'aspetto e di colore denotano che l'acetilazione si determina regolarmente. Ho quindi lasciato raffreddare, ho ripreso con alcool, ho filtrato alla pompa, ottenendo una massa bianca, pesante, insolubile negli ordinari solventi. Il prodotto lavato ancora accuratamente con alcool, ho asciugato.

La triacetil-1.3.4-triamino-naftalina, che corrisponde alla seguente costituzione (p. m. 299):

NH.COCH$_3$

NH.COCH$_3$

NH.COCH$_3$

forma minutissimi cristalli bianchi, e fonde a + 301°.

Sostanza gr. 0,2300: CO_2 gr. 0,5470; H_2O gr. 0,1105.

» gr. 0,1975: N_2 cc. 24,4 a 21° e 751 mm.

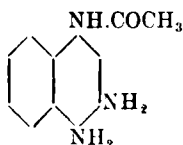
trov. %: C 64,60; H 5,37; N 13,81.

per $C_{16}H_{17}O_3N_3$ calc. : 64,21; 5,68; 14,05.

Alla ortodiamina quindi si deve attribuire la costituzione:

NH.COCH$_3$

NH$_2$

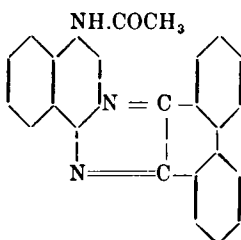
NH$_2$

$=C_{12}H_{13}N_3$, p. m. 215. Essa fonde a 238°.

Condensazione della l.acetil-3-4-ortonaftilendiamina con fenantrenchinone.

Trattando una soluzione acetica di fenantrenchinone con una soluzione acetica appena preparata di 1.acetil-3.4-ortonaftilendiamina, si ottiene una naftofenantrazina. La reazione avviene istantaneamente ed è completa riscaldando lievemente. Si separa una sostanza voluminosa, che per essiccamento si presenta in una massa leggermente giallognola, che a 325° non accenna a fondere.

Essa corrisponde alla formula $C_{26}H_{17}ON_3$, p. m. 243.

```
        NH.COCH3

            N = C —
                |
            N ═ C —
```

Acetilamino-3-4-naftofenantrazina.

Sostanza gr. 0,1165: N_2 cc. 11,2 a 13,5° e 750 mm.

trov. %: N 11,12.

per $C_{26}H_{17}ON_3$ calc. : 11.85.

Preparazione dell'l.acetilamino-3-nitro-4-naftolo.

Gr. 4,900 della 3.nitro-1-acetil-p-naftilendiamina ho sciolto a bagno maria in 400 cc. di acqua contenenti 10 gr. di NaOH. La soluzione avviene lentamente; si accelera l'ultima fase riscaldando direttamente alla fiamma all'ebollizione; quindi si riporta su bagno maria per espellere le ultime tracce di NH_3 che si è liberata. Il liquido è fortemente colorato in rosso scuro. Acidifico con HCl e ottengo un precipitato voluminoso, giallo, che dopo raffreddamento filtro, lavo e asciugo. Sciolgo quindi in molto alcool, essendo il prodotto poco solubile. Cristallizzo, ridisciolgo in Na_2CO_3, riprecipito con HCl, filtro, lavo, asciugo e ricristallizzo dall'alcool. Ottengo cristalli gialli, setacei, che fondono

a 238° con decomposizione. La sostanza ha evidente carattere fenolico, e risponde alla formula $C_{12}H_{10}O_4N_2$, p. m. 246. (Form. III).

Sostanza gr. 0,1400: N_2 cc. 14,4 a 21°,5 e 753 mm.

trov. %: N 11,5.

per $C_{12}H_{10}O_4N_2$ calc. : 11,3.

Allo scopo di tentare ancora la saponificazione del gruppo acetilamino e la sua sostituzione con l'idrossile, gr. 2 di questo acetilaminonaftolo sospesi in 100 cc. di soluzione di acido solforico al 30 % ho posto in autoclave a 5 atm. per 2 ore, degradando lentamente la pressione. Ho ottenuto una massa resinosa, che ho separato per filtrazione dall'eccesso di liquido. Ho quindi disciolto la parte solida in ammoniaca, ottenendone un liquido fortemente colorato in rosso scuro. Ho aggiunto carbone animale, ho fatto bollire, ho filtrato e acidificato con H_2SO_4 diluito. Ho ottenuto un precipitato giallo che ricristallizzato dall'alcool, mi ha ridonato la sostanza primitiva, l'acetilaminonitronaftolo, fondente a 238°.

Eguale trattamento ho fatto pure in autoclave a 5 atm. con KOH alcoolica. Anche in questo caso ho riottenuto il prodotto di partenza invariato.

Lausanne. — Laboratorio di Chimica Organica dell'Università. Maggio 1924.

GIORDANI Francesco — Cinetica della decomposizione di soluzioni di ipoclorito sodico.

In una mia precedente nota, esaminando la decomposizione delle soluzioni di ipoclorito sodico, ho fatto rilevare che l'ipoclorito si decompone secondo le due equazioni:

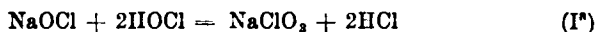
$$3NaOCl = NaClO_3 + 2NaCl \qquad (I)$$

$$2NaOCl = 2NaCl + O_2 \qquad (II)$$

e, basandomi su numerose determinazioni, ho tratto, tra le altre, la seguente conclusione: « la partizione del cloro attivo scomparso tra le « due reazioni dipende notevolmente dalla illuminazione, dalla tempe-

« ratura, dalla concentrazione in soda libera e dalla natura del reci« piente, nonchè forse da altri elementi » (1).

Già precedentemente Foerster si era occupato del medesimo argomento (2) studiando la cinetica della decomposizione di soluzioni contenenti ipoclorito sodico ed acido ipocloroso libero. Egli ha dimostrato che, in tali condizioni, la totalità dell'ipoclorito si trasforma in clorato e, avvalendosi dei dati cinetici della reazione, ha potuto dedurre che essa avviene secondo la seguente equazione:

$$NaOCl + 2HOCl = NaClO_3 + 2HCl \qquad (I^a)$$

Viceversa nelle soluzioni contenenti ipoclorito sodico in presenza di piccole quantità di alcali libero, la reaz. (II) comincia ad avere parte importante nella trasformazione. Perciò in tali condizioni si può estendere non solo lo studio del meccanismo di decomposizione; ma si può avere un caso molto interessante per la cinetica chimica: lo studio di due reazioni collaterali l'una del terzo e l'altra del secondo ordine. Questo non è tra quelli che si prestano a soluzione analitica diretta, secondo Wegscheider (3) ed, a quanto mi consta, non è stato ancora trattato.

Se indichiamo con a la concentrazione molecolare iniziale di ipoclorito, con x la diminuzione subita alla fine del tempo t, nonchè con y e z rispettivamente le concentrazioni molecolari raggiunte dal clorato e dal cloruro (4) nello stesso tempo; sussiste la semplice relazione stechiometrica:

$$z + 3y = x \qquad (1)$$

D'altra parte, avremo il sistema di equazioni:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= k_1(a-x)^3 \\ \frac{dz}{dt} &= k_2(a-x)^2 \end{aligned} \right. \qquad (2)$$

(1) *Giordani*, F. Formazione e decomposizione dell'ipoclorito sodico. Rend. R. Accademia Scienze Fis. e Mat. di Napoli, S. 3, **25**, 138-53 (1919).

(2) *Foerster*, F. Zur kenntniss des Ueberganges der Unterchlorigsauren Salze in chlorsaure Salze, Journ. f. Prakt. Chemie, S. 2, **63**, 141-166 (1901). (3) *Wegscheider*, R. Zur kinetik der Reaktionen mit Nebenvirkungen, Zeit. f. Phys Chemie, **30**, 593-600 (1899). (4) La concentrazione in cloro di cloruro qui indicata con z, s'intende come quella proveniente dalla sola equazione (II) e, poichè in virtù della (1), per ogni molecola-grammo di clorato prendono origine due molecole-grammo di cloruro, così la concentrazione totale in cloruro effettivamente risultante dall'analisi è uguale a $z + 2y$, oltre la quantità iniziale.

Sostituendo nelle (2) il valore di x dato in (1) e dividendo poi le (2) membro a membro, si avrebbe:

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k_1}{k_2}(a-3y-z) \qquad (3)$$

la quale, una volta integrata, fornirebbe una relazione diretta tra y e z quindi la possibilità di ottenere, dopo sostituzione nella prima delle (2) ed integrazione, una relazione in termini finiti tra y e t. La integrazione della (3) però ci fornisce una funzione abbastanza complicata (⁵), che è praticamente impossibile verificare con i dati sperimentali.

Si giunge peraltro facilmente allo scopo in modo abbastanza semplice, sostituendo alla integrazione, l'uso di incrementi finiti. Indicando con Δy e Δz gli incrementi finiti di y e z nell'intervallo di tempo Δt, possiamo con sufficiente approssimazione sostituire alla (3) l'altra espressione:

$$\frac{\Delta y}{\Delta z} = \frac{k_1}{k_2}(a-3y_m-z_m) = \frac{k_1}{k_2}(a-x_m) \qquad (4)$$

dove con x_m, y_m e z_m indichiamo i valori assunti da x, y e z nello istante $t + \frac{\Delta t}{2}$.

Si può allora procedere nell'esame tenendo conto della velocità di decomposizione dell'ipoclorito, la quale è data evidentemente dalla equazione:

$$\frac{dx}{dt} = 3k_1(a-x)^3 + k_2(a-x)^2 \qquad (5)$$

(⁵) La (3) è una equazione differenziale lineare di 1° ordine, di cui e $-3\frac{k_1}{k_2}z$ è un fattore integrante, [*Vivanti G.*, Lezioni di analisi infinitesimale, 541, Torino (1920)] e l'integrazione di essa, tenuto conto del fatto che $y = 0$ per $z = 0$, ci fornisce la espressione:

$$y + \frac{z}{3} = \frac{1}{3}\left(a + \frac{k_2}{k_1}\frac{1}{3}\right)\left(1 - e^{-3\frac{k_1}{k_2}}\right)$$

Formula che non si presta a ricavare in modo semplice l'espressione $\frac{k_1}{k_2}$ dai valori sperimentali di y e z, onde assicurarsi della sua costanza.

Questa equazione, integrata, dà:

$$t = \frac{3k_1}{k_2^2} \log \frac{x-a}{x-a-\frac{k_2}{3k_1}} - \frac{1}{k_2(x-a)} + \text{cost.}$$

ovvero:

$$t = \frac{3k_1}{k_2^2} \log \frac{a-x}{a-x-\frac{k_2}{3k_1}} + \frac{1}{k_2(a-x)} + \text{cost.} \qquad (6)$$

donde, ponendo $x=0$ per $t=0$, si ricavava subito il valore della costante di integrazione, che sostituito nella (6) e fatte le opportune riduzioni, dà:

$$k_2 = \frac{1}{t}\frac{3k_1}{k_2} \log \left\{ 1 - \frac{k_2}{3k_1} \frac{x}{a(a-x)+a\frac{k_2}{3k_1}} \right\} + \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)} \qquad (7)$$

Sostituendo nella precedente equazione il valore del rapporto $\frac{k_1}{k_2}$ ricavato con l'applicazione della (4), si può facilmente procedere alla verifica della formula in base ai dati sperimentali, e desumere i valori di k_1 e k_2.

PARTE SPERIMENTALE.

Si sono eseguite una serie di determinazioni su soluzioni di ipoclorito preparate con soda purissima e cloro elettrolitico. Le soluzioni venivano poste a decomporre in doppio in apparecchi di vetro, (fig. 1), specialmente costruiti con chiusure a smeriglio e muniti di un tubo a riflusso e di una pipetta per la presa dei campioni. Detti apparecchi venivano immersi in un termostato ad acqua, riscaldato elettricamente e mantenuto alla temperatura di $30^\circ \pm 0^\circ,1$ C.

Por sei soluzioni, due a due eguali, si hanno le seguenti analisi iniziali: i valori qui — come in seguito— sono la media dei due dati concordanti ottenuti. Tra le varie soluzioni si hanno essenzialmente solo variazioni sensibili del contenuto in soda libera.

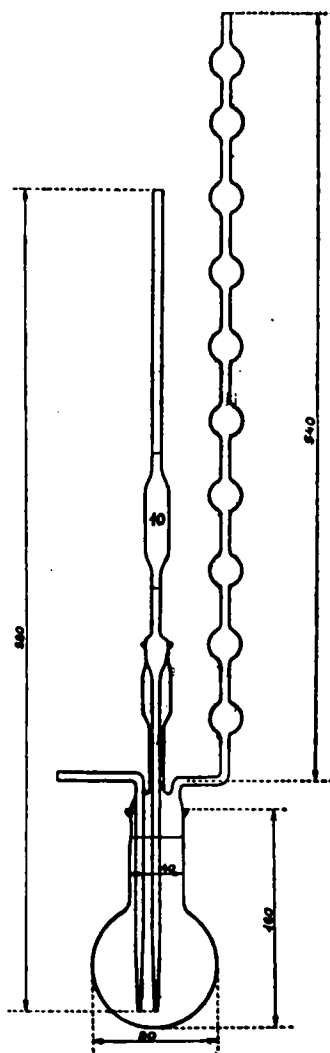
Fig. 1.

TABELLA I.

Soluzione	A	B	C
NaOCl (a)	2,340	2,433	2,495
NaCl (c)	2,502	2,605	2,535
$NaClO_3$ (b)	0,019	0,028	0,028
NaOH	0,940	0,500	0,100

Durante il procedere della reazione si controllava frequentemente il titolo in cloro attivo e, di tanto in tanto, si eseguivano delle analisi complete. I dati delle analisi complete sono consegnati nelle tabelle II, V, VIII; i valori del contenuto in ipoclorito, espresso sempre in molecole-grammo per litro, figurano nelle tabelle IV, VII e IX alle rispettive colonne, essi sono graficamente rappresentati in un diagramma (fig. 2) il quale permette di rendersi subito conto dell'influenza stabilizzatrice della soda libera.

Esaminiamo partitamente quello che avviene per ogni soluzione.

SOLUZIONE A.

I dati delle analisi complete eseguite sono riuniti nella tabella II, dove figurano anche i valori di x, y, z come precedentemente definiti e dedotti dai risultati ottenuti direttamente. Si vede in modo chiaro che

si forma del cloruro in più di quello che accompagna la formazione del clorato.

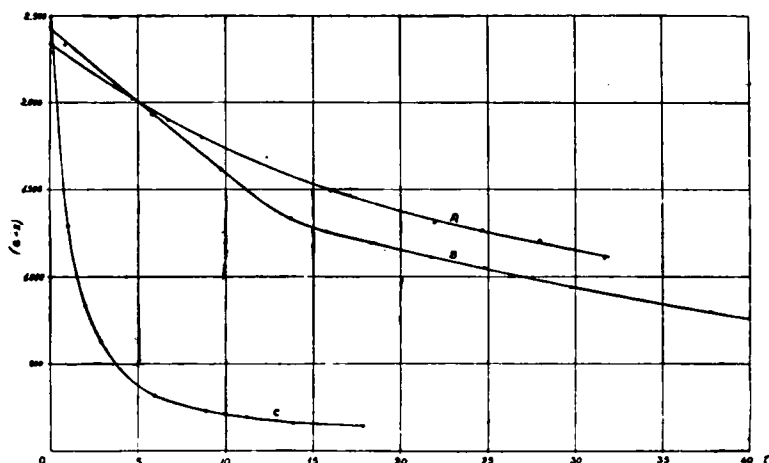



Fig. 2.

TABELLA II.

Tempo in giorni	0	8,64	24,66	31,66
Ipoclorito (a—x)	2,340	1,807	1,272	1,105
Clorato (y + b)	0,019	0,152	0,284	0,382
Cloruro (2y+z+c)	2,502	2,884	3,321	3,485
Ipocl. scomparso (x)	0,000	0,633	1,068	1,235
Clorato formato (y)	0.000	0,133	0,265	0,313
Cloruro formato (z)	0,000	0,118	0,273	0,330

Per verificare la formula (7) calcoleremo separatamente i valori corrispondenti al primo ed al secondo termine del secondo membro.

Per i valori del primo termine occorre cominciare dal calcolare il rapporto:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{(a-x_m)} \frac{\Delta y}{\Delta z}$$

in base alla (4) ed all'uopo si è dimostrato molto più conveniente la scelta di eguali intervalli di tempo. Per far ciò si sono determinati, a

mezzo di interpolazioni grafiche, i valori di x, y, z corrispondenti ad intervalli eguali di cinque giorni e detti valori sono stati adoperati per il calcolo (fig. 3).

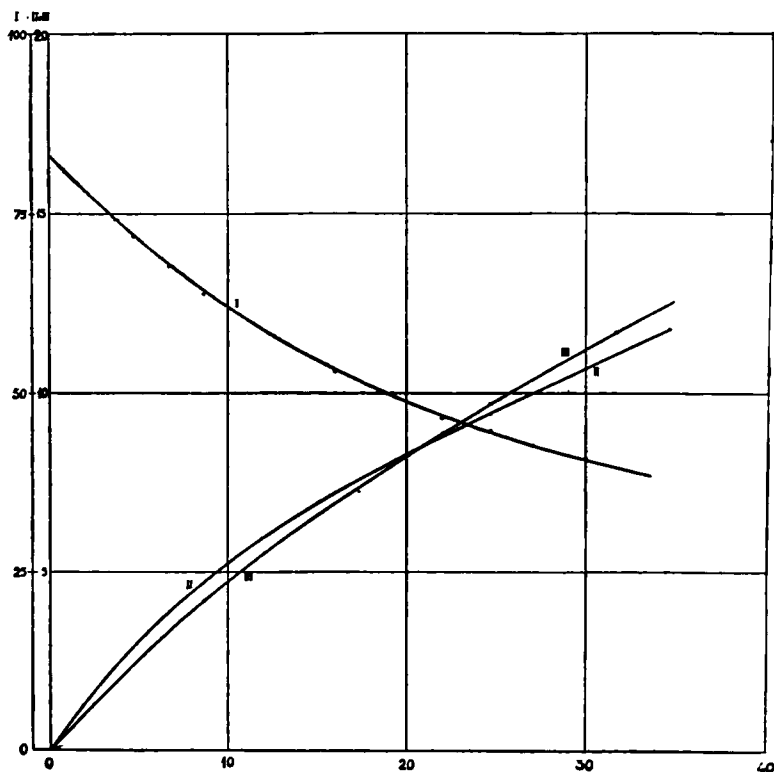



Fig. 3.

Gli elementi così scelti ed i risultati dei calcoli sono raggruppati nella seguente tabella III; nell'ultima colonna figurano i valori di:

$$R_1 = \frac{1}{t} \frac{3k_1}{k_2} \log \left\{ 1 - \frac{k_2}{3k_1} \frac{x}{a(a-x)+a \dfrac{k_2}{3k_1}} \right\}$$

come si vede si ha una sufficiente concordanza pei valori del rapporto $\frac{k_1}{k_2}$ e si può anche notare che lo stesso R_1 rimane pressocchè costante.

TABELLA III.

t	(a—x)	Δy	Δz	$k_1 : k_2$	$R_1/2,302$
0	2,340				
5	2,002	0,148	0,137	0.538	— 0,004890
10	1,734				— 0,004963
15	1,528	0,091	0,113	0,535	— 0,004948
20	1,359				— 0,004953
25	1.241	0,067	0,094	0,570	— 0,004785
30	1,142				— 0,004659
		Media . . .		0,547	— 0,004866

I dati ottenuti per il secondo termine del secondo membro della (7)

$$R_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

sono trascritti alla seguente tabella IV. Da essi appare che R_2 si mantiene sensibilmente costante: cioè non solo si verifica abbastanza bene la costanza della somma $R_1 + R_2$, come richiede la teoria delle reazioni laterali, ma si verifica separatamente la costanza dei due termini. Questo fatto è molto interessante perchè, come si vede facilmente, R_2 non è altro che la espressione della costante di velocità per una reazione del secondo ordine.

TABELLA IV.

t in giorni	(a—x)	R_2	t in giorni	(a—x)	R_2
0	2,340		21,95	1,311	0,01528
3,67	2,086	0,01416	24,66	1,272	0.01454
4.71	2,022	0,01426	28,00	1,212	0,01420
6,72	1,906	0.01447	31,66	1,105	0,01508
8,64	1,807	0,01458			
16,02	1,497	0,01501	Media . . .		0,01462

Dai dati precedenti risulta:

$$3k_1 = 561.10^{-5} \; ; \; k_2 = 342.10^{-5}$$

per concentrazioni valutate in molecole-gr. litri e tempi espressi in giorni.

Volendo esprimere i tempi in minuti risulterebbe:

$$3k_1 = 389.10^{-8} \;;\; k_2 = 237.10^{-8}$$

Soluzione B.

Procedendo alla stessa maniera si hanno le tabelle V, VI e VII. Dalla prima di esse si deduce che anche in questa soluzione si fa sentire nettamente l'influenza della reazione (II); dalle altre due si vede come anche in questo caso si verifica la (7) con la particolarità che ambedue i termini R_1 e R_2 restano individualmente costanti.

Tabella V.

Tempo in giorni	0	24,77	42,75	48,79
Ipoclorito (a — x) . . .	2,433	1,049	0,727	0,662
Clorato (y + b)	0,028	0,389	0,451	0,476
Cloruro (2y + z + c) . . .	2,605	3,618	3,872	3,984
Ipoclorito scomparso (x) .	0,000	1,384	1,706	1,771
Clorato formato (y) . .	0,000	0,361	0,423	0,448
Cloruro formato (z) . .	0,000	0,234	0,364	0,426

Tabella VI.

t	(a — x)	Δy	Δz	$k_1 : k_2$	$R_1/2,302$
0	2,433				
5	1,938	0,200	0,098	0,998	— 0,006922
10	1,735				— 0,006160
15	1,381	0,121	0,093	0,957	— 0,006583
20	1,270				— 0,006808
25	1,057	0,065	0,072	0,851	— 0,007583
30	0,934				— 0,007661
			Media. . .	0,933	— 0,006953

TABELLA VII.

t	(a—x)	R_2	t	(a—x)	R_2
0	2,483		24,77	1,049	0,02188
0,87	2,332	0,02055	29,74	0,936	0,02209
5,82	1,929	0,01847	37,74	0,806	0,02196
9,78	1,618	0,02115	42,75	0,727	0,02257
13,75	1,336	0,02452	48,79	0,662	0,02238
21,79	1,114	0,02234			
					0,02189

Dai dati precedenti risulta:

$$3k_1 = 1647.10^{-5} \ ; \ k_2 = 589.10^{-5}$$

ed esprimendo i tempi in minuti primi:

$$3k_1 = 1143.10^{-8} \ ; \ k_2 = 409.10^{-8}$$

SOLUZIONE C.

Questo caso si presenta molto più interessante perchè dall'esame dei valori di z che figurano alla tabella Vili, si vede che — nei limiti dello errore sperimentale — non si ha praticamente la reazione (II).

In questo caso la (5) si dovrebbe ridurre alla semplice espressione

$$\frac{dx}{dt} = 3k_1(a-x)^3$$

e si dovrebbe perciò verificare la relazione:

$$3k_1 = \frac{1}{t}\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$$

Viceversa — come appare chiaro dai dati della tabella IX — è sempre la espressione:

$$\frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)}$$

quella che resta costante. Cioè la totale trasformazione dell'ipoclorito in clorato avviene, almeno apparentemente, con le modalità di nna reazione del secondo ordine. Un dubbio sorge allora dall'esame complessivo di qnesti risultati e cioè se la costanza del valore $R_1 + R_2$ non sia

TABELLA VIII.

Tempo in giorni	0	1,20	5,92	17,88
Ipoclorito (a—x) . . .	2,495	1,164	0,321	0,138
Clorato (y+b)	0,028	0,437	0,671	0,846
Cloruro (2y+z+c) . . .	2,535	3,384	3,905	4,162
Ipoclorito scomparso (x) .	0,000	1,331	2,174	2,357
Clorato formato (y). . .	0,000	0,409	0,642	0,817
Cloruro formato (z). . .	0,000	0,031	0,084	— 0,008

TABELLA IX.

t	(a—x)	R_2	t	(a—x)	R_2
0,0	2,495		8,84	0,231	0,4446
1,0	1,291	0,3720	9,87	0,214	0,4327
2,0	0,837	0,3970	11,16	0,189	0,4387
2,84	0,626	0,4215	13,84	0,158	0,4285
5,92	0,321	0,4590	17,88	0,138	0,3832
			Media . . .		0,4196

semplicemente accidentale avvenendo la decomposizione dell'ipoclorito sempre secondo una reazione del secondo ordine.

Vedremo subito come questa difficoltà potrebbe essere soltanto apparente. In ogni caso dai dati sopra esposti e dai calcoli relativi si può desumere immediatamente un fatto importantissimo e cioè che possono aversi due reazioni laterali l'una del secondo e l'altra del terzo ordine e ciononostante veder verificata con sufficiente esattezza la relazione relativa ad una semplice reazione del secondo ordine. Se si pensa inoltre che anche due reazioni laterali del secondo ordine, procedono — per quanto riguarda i controlli ordinari della velocità di

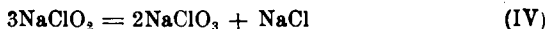
reazione — come se si trattasse di un'unica reazione del secondo ordine [6]; appare chiara la necessità di circondarsi di non poche cautele prima di trarre delle conclusioni dagli studi di chimica cinetica. Non basta assicurarsi della velocità con la quale scompare uno dei prodotti della reazione, ma occorre estendere l'indagine a tutti i prodotti reagenti ed a quelli che si formano.

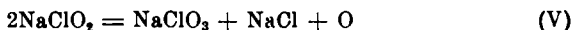
Considerazioni sul meccanismo di decomposizione degli ipocloriti.

La prima ipotesi che si presenta per la spiegazione dei dati precedenti è quella che la trasformazione invece che avvenire secondo le due reazioni laterali (I) e (II) avvenga secondo queste due altre [7]:

$$2NaOCl = NaClO_2 + NaCl \qquad (III)$$
$$2NaOCl = 2NaCl + O_2 \qquad (II)$$

le quali potrebbero essere seguite da una terza, indipendente dalla concentrazione dell'ipoclorito, e cioè:

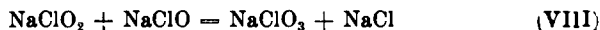
$$3NaClO_2 = 2NaClO_3 + NaCl \qquad (IV)$$

Disgraziatamente finora sulla decomposizione dei cloriti noi possediamo pochi dati. Levi [8] ha dimostrato che in presenza di catalizzatori (metalli suddivisi) la decomposizione avverrebbe secondo l'equazione:

$$2NaClO_2 = NaClO_3 + NaCl + O \qquad (V)$$

ma mancano conferme sicure (ad esempio dati cinetici). Non è improbabile tra l'altro che — per analogia con quanto avviene per gli ipocloriti — si abbiano due reazioni collaterali:

(6) Veggasi: *Mellor J. W.*, Chemical Statics and Dynamics, cap. 3, 68, London 1919. In questi casi si può controllare la reale esistenza di due reazioni laterali ricorrendo al saggio di Wegscheider. (7) *Clarens J.*, Sur la transformation spontanée des hypochlorites en chlorates etc (C. R. **157**, 216-9 (1924). (8) *Levi G. R.* e *Natta G.*, Sulla stabilitá delle soluzioni dei cloriti alcalini, Questa Gazzeta, **53**, 332-8 (1923).

$$3NaClO_2 = 2NaClO_3 + NaCl \qquad (VI)$$
$$NaClO_2 = NaCl + O_2 \qquad (VII)$$

tra cui specialmente la seconda potrebbe essere dovuta alla presenza del catalizzatore. Ma sorge il dubbio se — in presenza dell'ipoclorito — questo non possa agire da ossidante sul clorito, secondo l'equazione:

$$NaClO_2 + NaClO = NaClO_3 + NaCl \qquad (VIII)$$

Allora la reazione avrebbe luogo secondo il gruppo di reazioni collaterali (II) e (III) accompagnate dalla (VIII) collaterale e successiva.

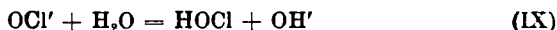
La velocità di decomposizione dell'ipoclorito, dovrebbe allora seguire secondo l'equazione:

$$\frac{dx}{dt} = 3k_1(a-x)^2 + k_2(a-x)^2 + k_3y(a-x)$$

se con y si indica la quantità di clorito presente al tempo t. Sarebbe strano che tale insieme di reazioni soddisfacesse anche alle relazioni valevoli per una semplice reazione del secondo ordine.

A me pare invece che le cose possano spiegarsi in modo molto più semplice.

Poichè l'ipoclorito sodico è un sale di base forte ed acido debole esso è idrolizzato in soluzione. La reazione di idrolisi può scriversi semplicemente così:

$$OCl' + H_2O = HOCl + OH' \qquad (IX)$$

e la costante di idrolisi, sarà data dalla equazione (9):

$$K_i = \frac{[NaOH]\,[HOCl]}{[NaOCl]}$$

dove, al solito, le notazioni tra parentesi quadra indicano le concen-

(9) *Nernst W.*, Teoretische Chemie (V. Auf. Stuttgart, 525 (1907).

trazioni molecolari. La concentrazione in acido ipocloroso, nelle soluzioni alcaline ([10]) sarà data da:

$$[HOCl] = K_1 \frac{[NaOCl]}{[NaOH]} \qquad (10)$$

e, nelle soluzioni di solo ipoclorito, per le quali [HOCl] = [NaOH], si ha:

$$[HOCl]^2 = K_1[NaOCl] \qquad (11)$$

Poichè la formazione di clorato deve avvenire secondo la equazione (I^a), dimostrata ampiamente dal Foerster, la velocità di decomposizione sarà data da:

$$\frac{d[NaOCl]}{dt} = k[HOCl]^2 [NaOCl] + k_2[NaOCl]^2 \qquad (12)$$

dove con k si indica la costante di velocità della reazione (I^a).

Sostituendo ora ad [HOCl] il suo valore dedotto dalla (10), avremo:

$$\frac{d[NaOCl]}{dt} = \frac{kK_1}{[NaOH]^2} [NaOCl]^3 + k_2[NaOCl]^2 \qquad (13)$$

cioè avremo la stessa equazione (5) dove, al posto della costante $3k_1$, si deve porre l'espressione:

$$3k_1 = \frac{kK_1}{[NaOH]^2} \qquad (14)$$

Cioè la costante $3k_1$ è inversamente proporzionale al quadrato della concentrazione molecolare dell'alcali. Oppure $3k_1[NaOH]^2 =$ costante.

Per la verifica della formula (14) possiamo prendere i valori ottenuti per le soluzioni A e B; avremo allora:

([10]) Va notato che la determinazione dell'alcali libero viene qui fatta dopo aver distrutto l'ipoclorito, con acqua ossigenata, di talché questo valore non comprende la quantità di soda libera dovuta all'idrolisi. Quindi secondo questa convenzione la soluzione neutra è quella che contiene la sola quantità di soda dovuta all'idrolisi.

	$3k_1$	[NaOH]	$3k_1[NaOH]^2$
Soluzione A . .	389.10^{-8}	0,94	331.10^{-8}
Soluzione B . .	1143.10^{-8}	0,50	286.10^{-8}

donde si vede che la relazione si verifica abbastanza bene nei limiti consentiti dall'applicazione di simili formule.

Dalla (14) risulta ancora:

$$K_1 = \frac{3k_1[NaOH]^2}{k}$$

ora noi conosciamo i valori di k dalle esperienze di Foerster. Prendiamo infatti i valori contenuti nella tabella riassuntiva a pag. 153 del suo lavoro trasformiamo i $\log_{10}$ in $\log_e$ e riduciamo le concentrazioni dell'acido ipocloroso a molecole-grammo per litro. Avremo allora la seguente tabella (dalla quale escludiamo il valore relativo all'esperimento 6° per le ragioni che saranno dette in appresso).

[HOCl]	$k[HOCl]^2$	$k_{19°,5}$
0,056	0,00305	0,972
0,124	0,01489	1,008
0,194	0,03793	1,004
0.262	0,06583	0,956
	Media . . .	0,984

Dagli esperimenti 24 e 25 di Foerster si ottengono i valori della costante per le temperature di 35° e 49° C. Abbiamo:

t	[HOCl]	$k[HOCl]^2$	k
35°	0.0585	0.01270	3,71
49°	0,0585	0,01719	13,79

Per interpolazione grafica si ottiene facilmente $k_{30°} = 2,75$.

La media dei valori $3k_1[NaOH]^2$ è stata trovata uguale a 308.10^{-8} e ne segue:

$$K_1 = \frac{308.10^{-8}}{2,75} = 112.10^{-8} = 1,12.10^{-6}$$

D'altra parte è facile mostrare che la costante di idrolisi dell'ipoclorito è uguale al rapporto tra la costante di dissociazione dell'acqua pura K e quella K' dell'acido ipocloroso [11].

Per K' abbiamo il valore $3,87.10^{-8}$ trovato da Sand [12] per la temperatura di 17°, il calore di dissociazione è di 3720 cal. [13]; onde applicando l'equazione di Van't Hoff, avremo:

$$\log_e \frac{K'_{30^0}}{K'_{17^0}} = \frac{1}{R}\left(\frac{1}{290^0} - \frac{1}{303^0}\right) 3720$$

$$\text{e} \quad \log_{10} K'_{30^0} = -7,29243 \; ; \; K'_{30^0} = 5,1.10^{-8}$$

Per $K = [OH'][H^{\cdot}]$ interpolando i dati che si posseggono si ha:

$$K_{30^0} = 1,72 \,.\, 10^{-14}$$

e quindi:

$$K_1 = \frac{1,72}{5,1} \,.\, 10^{-6} = 0,33.10^{-6}$$

alla temperatura di 18° si avrebbe $K_1 = 0,15.10^{-6}$.

Ad ogni modo l'ordine di grandezza della costante di idrolisi calcolata dalle costanti di velocità della reazione, oppure dalle leggi dell'equilibrio chimico, è sempre lo stesso cioè 10^{-6}. Questa conferma è certamente degna del massimo interesse.

Vediamo ora quello che deve avvenire nelle soluzioni preparate con solo ipoclorito. La concentrazione dell'acido ipocloroso è in questo caso data dalla (11) e sostituendo il valore così ottenuto nella (13) si ha:

(11) *Foerster F.* e *Muller E.*, Zur theorie der einwirkung der halogene auf alkalien, (Zeitsch. f. Elektrochemie, 8. 921-926 (1902). (13) *Sand J.*, Die Starke der unterchlorigen Saure, 2; (Zeitsch. f. Phys. Chemie, 48, 610 614 (1904). (14) Avvalendosi del dato di *Thomsen* [Thermochemistry, London, 95 (1905)], per il calore di neutralizzazione di HClO in soluzione diluita (9,980 cal.) e di quello medio per la neutralizzazione di acidi forti (13.700 cal.); si ottiene per differenza il calore di dissociazione [*Nernst W.*, Theor. Chemie, 600].

$$\frac{d[NaOCl]}{dt} = kK_1[NaOCl]^2$$

poichè per le soluzioni senza soda libera anche k_2 si riduce a zero.

Cioè, contrariamente a quanto si potrebbe supporre, al tendere delle soluzioni verso il limite dato dalla presenza di sole ipoclorito, non si tende verso una equazione del terzo ordine, bensì verso una equazione del secondo ordine. E' quello che si verifica con i dati sopra riferiti per la soluzione C.

Una serie di ricerche sulla decomposizione di altre soluzioni di ipoclorito da solo, od in presenza di clorito e di solo clorito sono attualmente in corso per portare nuova luce sulla dibattuta questione.

Devo ringraziare il laureando signor Renato Isidoro che mi è stato di valido aiuto nel condurre a termine la parte sperimentale della ricerca.

Napoli. — Laboratorio di Elettrochimica della R. Scuola Superiore Politecnica. Giugno 1924.

SCARPA O. — **Nuove esperienze sulla conduttività e sulla ionizzazione degli elettroliti.**

Ho ideato e realizzato le seguenti esperienze sopratutto a scopo didattico. Esse infatti hanno grande valore istruttivo prestandosi a discussioni che conducono a penetrare nelle intime cause dei fenomeni.

I. Dimostrazione della conduttività degli elettroliti senza l'impiego di elettrodi. — Parecchi anni or sono ([1]) ho dato relazione di alcune esperienze aventi lo scopo di dimostrare questo fenomeno. Per le ragioni allora esposte, (grande resistenza specifica degli elettroliti) esse, salvo una, non diedero risultati soddisfacenti.

E per cause analoghe non dà risultati sufficientemente visibili nemmeno la classica esperienza di Guthrie e Boys ([2]); nè sono realizzabili le esperienze proposte da Hering ([3]), mentre quelle di Behn-Eschen-

([1]) L'Elettricista, 9. 1 (1912). ([2]) Phylosophical Mag., 8 (1879) e 10 (1880).
([3]) The Electrician, maggio (1902).

burg ([4]) non sono accettabili poichè richiedono l'impiego di due elettrodi metallici immersi nell'elettrolita.

Ricordo ancora che la bella esperienza di Francklin e Freundenberg ([5]) non si adatta a scopo dimostrativo.

1) La prima esperienza da me ora realizzata si collega a quella di Guthrie e Boys.

Il metodo adottato da Guthrie e Boys consiste nell'osservare la rotazione impressa a un recipiente cilindrico pieno di elettrolita, sospeso a un filo, per la reazione fra un campo magnetico rotante, e le correnti da esso indotte nell'elettrolita. Il campo magnetico rotante è ottenuto facendo girare un sistema di calamite le cui espansioni polari sono affacciate all'elettrolita. Tale istallazione è complicata c costosa anche perchè Guthrie e Boys dovettero far rotare i magneti con velocità di migliaia di giri al minuto per avere sufficente sensibilità; e infatti è facile convincersi, esaminando teoricamente il problema con procedimenti analoghi a quelli seguiti nell'elettrotecnica per lo studio dei motori a campo rotante, della piccola coppia motrice sviluppabile nelle esperienze di Guthrie e Boys.

L'apparecchio da me costruito pur usufruisce delle reazioni elettrodinamiche fra campi magnetici rotanti e correnti indotte, ma a tale scopo ho realizzato, molto semplicemente, una specie di motore trifase a campo Ferraris, il cui indotto è costituito dall'elettrolita in esame. Per ottenere il campo magnetico rotante ho scelto un induttore trifase con avvolgimento elicoidale, costituito da un toro circolare di ferro laminato (N) sul quale sono avviluppati sei solenoidi di filo di rame, occupanti ognuno 60° del toro, e collegati diametralmente due a due. Le tre coppie di questi avvolgimenti sono unite con le tre fasi della corrente stradale.

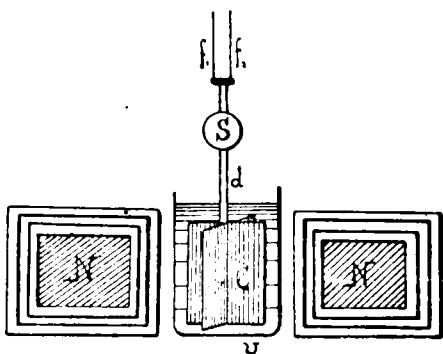



Fig. 1.

Nello spazio compreso dall'induttore (diametro interno 6 cm.) ho disposto un vasetto di vetro contenente l'elettrolita; e dentro questo, in

([4]) The Electrician, giugno (1893). ([5]) Physical Rew„ ottobre (1907).

un primo tempo, ho sospeso mediante un bifilare di bozzolo un leggerissimo equipaggio formato da una sottile bacchetta di vetro *d* e da quattro alette di vetro (vetrini copri-oggetti per microscopio) attaccate alla bacchetta a 90° l'una dall'altra (fig. 1).

Uno specchietto S, solidale all'asse dell'equipaggio, permette, mediante scala e cannocchiale, di misurare le coppie impresse dalla eventuale rotazione dell'elettrolita sull'equipaggio mobile, venendo esse equilibrate dalla torsione del bifilare.

Ho così ottenuto una sensibilità tanto grande da svelare pur la conduttività dell'acqua di fonte, mentre Guthrie e Boys poterono esaminare soltanto gli elettroliti più conduttori.

In un secondo tempo ho sostituito il detto equipaggio mobile con un cilindro di paraffina e ciò con lo scopo di rendere più approssimata la trattazione matematica del fenomeno; ma perdendo nella sensibilità (fig. 2).

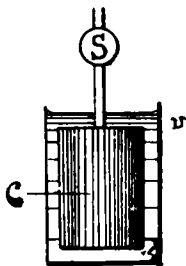



Fig. 2.

Anche in tal caso il movimento dell'elettrolita è svelato dalla torsione del bifilare a cui è sospeso il cilindro, la sua coppia resistente dovendo equilibrare, nelle condizioni di regime, quella di trascinamento che l'elettrolita sviluppa per l'attrito sulla superficie esterna del cilindro di paraffina.

La trattazione matematica di ambedue questi sistemi elettrodinamici è assai ardua ove si consideri il conduttore indotto un tutto continuo, quale realmente è; ma una trattazione elementare si può ricavare senza difficoltà studiando il problema in modo analogo a quello dei motori a campo Ferraris.

Data l'indole di questa pubblicazione non mi dilungo in tali trattazioni teoriche, ma mi limito a riportare i risultati delle esperienze.

Usando l'equipaggio con le alette, e come elettrolita dell'acido solforico al massimo di conduttività, e nell'induttore correnti dell'ordine di 5 Ampère per fase, la deviazione dell'equipaggio corrisponde a 194 millimetri (distanza della scala dallo specchio 1300 mm). Tale deviazione s'inverte invertendo il senso di rotazione dal campo, cioè scambiando gli attacchi di due fasi.

Sostituendo all'acido solforico l'acqua distillata, le deviazioni divengono sensibilmente nulle.

Adoperando il cilindro di paraffina, e l'acido solforico al massimo di conduttività, le deviazioni destra e sinistra furono di 12 millimetri.

Evidentemente tale apparecchio non si presta a misure assolute della resistenza degli elettroliti (almeno fino a che non sia determinata

in modo rigoroso la relazione algebrica fra la resistenza specifica del conduttore liquido e la coppia di torsione del bifilare), ma può condurre a misure relative abbastanza approssimate.

2) Una seconda esperienza da me realizzata al medesimo scopo, consiste nella determinazione delle variazioni di tensione ai poli di un solenoide percorso dalla corrente alternata, quando esso è immerso prima nell'aria e poi negli elettroliti di diversa conduttività.

Anche in questo caso la teoria fisica del metodo è assai semplice (funzionando il solenoide da circuito primario di un trasformatore di

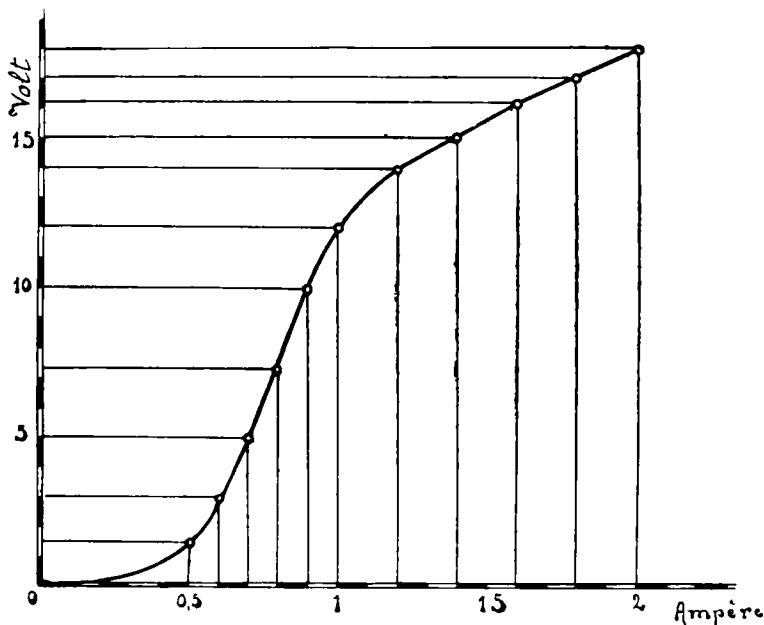



Fig. 3.

cui l'elettrolita costituisce il secondario chiuso su se stesso); quella matematica rigorosa è invece, come è noto, eccessivamente ardua, costituendo il conduttore indotto (nel nostro caso l'elettrolita) un mezzo continuo entro al quale si generano le correnti indotte dal solenoide.

Ho usato per le esperienze un solenoide in forma di toro possedente 322 spire avvolte su nucleo di ferro laminato. Il diametro interno del toro è 17 cm.

La relazione fra la tensione applicata e la intensità della corrente assorbita dal solenoide quando è immerso nell'aria, è rappresentata dalla fig. 3.

Lo schema delle disposizioni sperimentali è il seguente:

Mediante due resistenze r_1 r_2 viene ridotta la tensione della macchina (150 volt, 50 periodi) a pochi volt. S è il solenoide che può essere sospeso nell'aria e poi completamente immerso nell'elettrolita contenuto nella vaschetta di vetro M; V è un sensibile voltometro (fig. 4).

Impiegando un voltometro a filo caldo la sensibilità della esperienza è estremamente piccola, ma si può operare, con ottimi risultati, adoperando come voltometro un sensibile elettrodinamometro possedente grande resistenza interna.

Io ho adoperato a tale scopo, un elettrodinamometro Fröhlich, con specchio e sospensione bifilare, possedente la resistenza interna di 1000 Ohm.

Ed ecco alcuni risultati:

Intensità della corrente nel solenoide	Tensione ai poli del solenoide	
	immerso nell'aria	Immerso nell'ac. solforico al massimo di conduttività
0,3 Ampère	0,17 Volt	0,17 Volt
0,45 »	0,76 »	0,73 »
0,50 »	1,28 »	1,18 »

Si vede quindi come per rendere visibile il fenomeno a numeroso uditorio sia utile l'impiego di sensibili elettrodinamometri i quali, nelle due condizioni sperimentali possono dare deviazioni che differiscono di centinaia di graduazioni.

Per impedire l'azione corrosiva dell'elettrolita sul solenoide, esso va protetto con un doppio avvolgimento di nastro accuratamente imbevuto con paraffina.

3) Benchè già pubblicata alcuni anni or sono, credo interessante di descrivere anche l'esperienza allora da me ideata al medesimo fine, perchè si presta assai bene a scopo didattico e perchè è fondata su principii completamente diversi dai suesposti ([6]).

Due vaschette di vetro V e V′ parallelepipede (assai schiacciate nel senso trasversale), la cui sezione si vede nella figura 5, hanno le

([6]) L'Elettricista, 9, 1 (1912). Non è da confondere questa esperienza con quella realizzata nei corsi di fisica per dimostrare la possibilità di caricare un elettroscopio attraverso un elettrolita per induzione elettrostatica; poichè in quest'ultima esperienza si usano due elettrodi metallici in comunicazione con l'elettrolita.

faccie opposte A,B e A',B' ricoperte da stagnola e due a due riunite con fili conduttori. Le vaschette sono riempite con l'elettrolita in esame, e sono congiunte dal sifone S. Le dette armature sono inserite in un circuito comprendente un trasformatore, o un rocchetto di induzione, e un ricevitore telefonico T.

Fig. 4.

Le vaschette sono molto ben isolate e sono disposte in modo da non influenzarsi reciprocamente per i fenomeni di induzione elettrostatica; cosa di cui si può accertarsi togliendo il sifone e osservando che mentre agisce il rocchetto deve essere nullo il suono al ricevitore.

Avendo così disposte le cose, si dimostra facilmente che inserendo il sifone pieno di elettrolita (o aspirando l'elettrolita nel sifone) mentre il rocchetto agisce, si genera un suono al telefono, il quale è più o meno intenso secondo che la conduttività dell'elettrolita è grande o piccola. E poichè tal suono dimostra che tutto il circuito, comprendente anche l'elettrolita nel sifone, è percorso dalla corrente telefonica, risulta chiaramente dimostrata la conduttività dell'elettrolita senza aver in esso immersi elettrodi metallici.

Questo metodo è, come il primo su descritto, assai adatto per dimostrare in lezione la conduttività di elettroliti poco conduttori; all'uopo basta sostituire al ricevitore T un ricevitore altisonante.

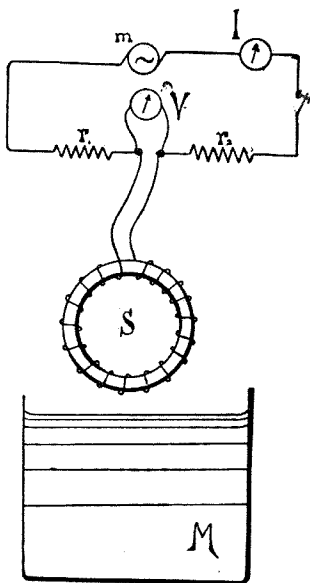
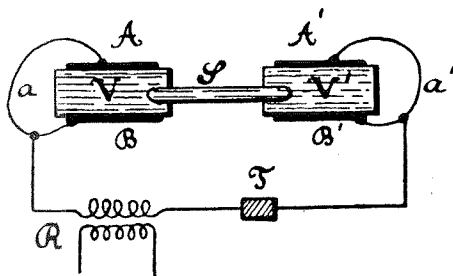



Fig. 5.

II. Sulla resistenza elettrica degli elettroliti in movimento. — Discutendo, anni or sono, con un illustre fisico la mirabile teoria della dissociazione elettrolitica, mi venne fatta l'obbiezione della possibilità che la ionizzazione dell'elettrolita possa avere origine al contatto con gli elettrodi.

Tale obbiezione è in contrasto con la conduttività elettrica posseduta dagli elettroliti anche quando in essi non sono immersi elettrodi di alcuna natura; oltre che con numerosi risultati teorici e sperimentali ormai in possesso della chimico-fisica (7). Tuttavia ho ritenuto interessante eseguire le seguenti esperienze alle quali fui condotto considerando che se l'origine della ionizzazione fosse localizzata agli elettrodi, e probabilmente all'elettrodo negativo per espulsione di elettroni, la resistenza elettrica dell'elettrolita dovrebbe venire alterata facendo muovere l'elettrolita in direzione tale da alterare il moto degli ioni, che avviene naturalmente per diffusione, e per effetto del campo elettrico.

Esperienze sulla variazione di resistenza degli elettroliti nel passaggio dallo stato di quiete a quello di moto furono eseguite da Edlund (8) che sperimentò facendo scorrere l'elettrolita in un tubo, percorso anche dalla corrente elettrica, con velocità fino a 10 metri al secondo. E l'Edlund avrebbe trovato effettivamente variazioni della resistenza elettrica, ma l'elettrolita da lui impiegato non fu certamente scelto con mano felice (9).

Più recentemente I. Bosi (10) sperimentò con un metodo assai accurato usando soluzioni di solfato di zinco, di solfato di rame, di solfato potassico, ecc., e pur usando velocità di efflusso molto inferiori a quelle di Edlund, avrebbe confermato il fenomeno. I suoi risultati non furono però confermati dalle esperienze fatte eseguire da Hall (11) mentre, d'altro canto, A. Amerio (12), molto giudiziosamente, ha fatto notare che i cambiamenti di resistenza trovati dal Bosi dovevano essere attribuiti a variazioni nella concentrazione degli elettroliti piuttosto che all'influenza del loro movimento.

(7) Non è da dimenticare che le pressioni osmotiche, gli abbassamenti del punto di gelo ecc. degli elettroliti, nonchè altri fenomeni di essi caratteristici, si possono spiegare senza dover ricorrere alla teoria della dissociazione elettrolitica. Ricordo in proposito, ad esempio, le osservazioni di Kahlenberg. (8) Annalen der Physik, 5, (1875). (9) *Edlund* adoperò un miscuglio di acqua e alcool (?) ma bisogna ricordare che le sue esperienze datano da un'epoca in cui le conoscenze elettrochimiche erano ben limitate. (10) Nuovo Cimento, 5 (1897). (11) Phys Rew., 7 (1897). (12) Nuovo Cimento, ottobre (1899).

Nelle citate esperienze l'elettrolita fu sempre fatto muovere parallelamente alla direzione del campo elettrico. Per la ragione suesposta io ho invece sperimentato facendo muovere l'elettrolita in direzione normale a quella del campo.

Perciò ho fatto scorrere con grande velocità (fino a 10 metri al secondo) l'elettrolita in un tubo verticale, aspirandolo (mediante una pompa con funzionamento continuo) in un grande bottiglione posto in basso, mentre il tubo comunica superiormente con un grande serbatoio posto a circa quattro metri di altezza (fig. 6).

Fig. 6.

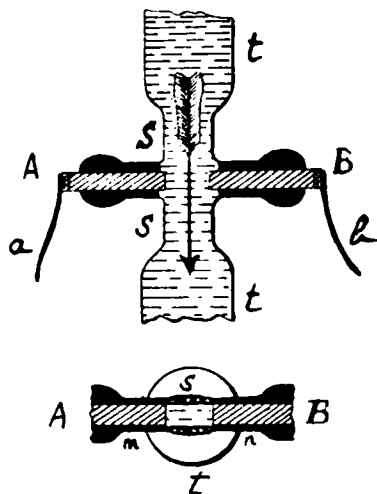
Il tubo t ha il diametro di circa 15 mm., e lungo un piccolo tratto SS è strozzato specialmente nel senso trasversale.

Alle estremità del diametro maggiore di questa strozzatura (e quindi dove il liquido assume la maggior velocità) ho saldato due tubicini *m*, *n* nei quali disposi gli elettrodi A,B che son saldati o masticiati ai tubi stessi, e che arrivano fino ad affacciarsi all'estremità del diametro maggiore della strozzatura in corrispondenza degli attacchi dei tubi *m*, *n*.

Le superfici dei due elettrodi affacciate al grosso tubo sono quindi continuamente spazzate dalla corrente liquida.

Come elettrodi ho usato rame quando l'elettrolita fu solfato di rame, zinco quando fu solfato di zinco, platino platinato quando l'elettrolita fu una soluzione di acido cloridrico. Queste soluzioni furono sperimentate con tre diverse concentrazioni partendo dalla massima al 5 %.

I due elettrodi furono uniti a un buon ponte di Kohlrausch, cioè, contrariamente a quanto hanno fatto i precedenti sperimentatori, impiegai per la misura la corrente alternata.

Il risultato fu quale era prevedibile in base alle moderne concezioni ([13]), e cioè, entro ai limiti degli errori sperimentali, non avvenne

([13]) E' per effetto del movimento complessivo degli ioni, accompagnato dagli urti, dagli scambi continui fra ioni e molecole, nonchè dalle azioni derivanti per le cariche

nessuna variazione di resistenza elettrica dell'elettrolita passando dallo stato di quiete allo stato di moto.

III. Azione di un campo magnetico fisso su un elettrolita in movimento. — Di questa mia esperienza, che si ricollega alle sopra descritte, ho dato breve notizia preliminare durante una conferenza sulla esistenza degli ioni liberi negli elettroliti, alla quinta riunione della Società per il progresso delle Scienze [14]. Non essendo allora entrato nei particolari, anche perchè le esperienze non erano complete, ne dò ora la relazione.

Ostwald [15], per dimostrare l'esistenza degli ioni liberi negli elettroliti disponeva la soluzione acquosa di un acido (acido cloridrico e acido solforico) in due vaschette congiunte con un sifone, e si proponeva, mediante l'induzione elettrostatica, di separare gli ioni dei due segni, attirandoli rispettivamente nelle due vaschette. Dopo di chè toglieva il sifone e poi il corpo influenzante, e univa con un filo di platino i liquidi dei due vani.

Osservava allora uno sviluppo di bollicine gassose sulla estremità del filino di platino immerso nel recipiente dove avrebbero dovuto essere respinti i cationi; bollicine che egli attribuiva all'idrogeno proveniente dalla neutralizzazione degli idrogenioni.

Senonchè tanto a questa esperienza, quanto a quelle simili che l'Ostwald eseguì insieme a Nernst [16], si possono opporre varie obbiezioni, e toglier loro il valore di prova decisiva del fatto che intendono dimostrare.

Per separare gli ioni, che si presuppone esistano nell'elettrolita, senza dover applicare le elevatissime tensioni necessarie alle esperienze di Ostwald e di Nernst [17], son ricorso ad azioni elettromagnetiche.

Ho pensato cioè di far scorrere l'elettrolita in un campo magnetico fisso causando la separazione degli ioni mediante le forze che debbono su essi svilupparsi (ove essi preesistano) in causa del loro movimento nel campo [18].

degli ioni, che lo spostamento di ogni specie ionica si propaga a traverso il campo elettrico procedendo in modo da verificare, nel complesso, le regole di Kohlrausch e di Hittorf. (14) Atti, pag. 823, Roma (1911). (15) Zeit. Phys. Chem. 2 (1888). (16) Zeit. Phys. Chem. 3 (1889). (17) Le intensità dei campi elettrici nelle esperienze di Ostwald e di Nernst risultano dell'ordine di qualche centinaio di volt al centimetro; nel mio caso invece di centesimi di volt al centimetro. (18) E' curioso ricordare come l'Ing. von Heuser volesse preparare industrialmente cloro e idrogeno da acido cloridrico, fondandosi sul medesimo principio (Elektrochem. Zeit, 7, 1900), usando però un apparecchio, che, se realizzato, *certamente* non avrebbe dato alcun

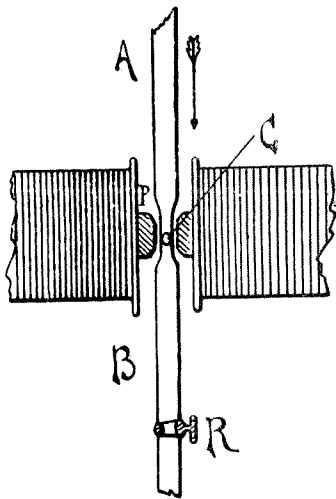
Anche questa dimostrazione pare quindi suscettibile di una delle obbiezioni rivolte alle esperienze di Ostwald e di Nernst, poichè anche nel mio caso vengono applicate sui costituenti elettrici delle molecole intiere delle forze che tendono a romperne la compagine; ma non bisogna dimenticare che nel mio caso tali forze sono enormemente minori di quelle agenti nelle esperienze di Ostvald.

Fig. 7.

E in quanto agli elettrodi da me adoperati per svelare la separazione dei due ioni (mediante le cariche elettriche che questi a loro cedono) è da osservare che il loro uso non riconduce alla obbiezione, accennata al paragrafo II°, poichè non preesiste fra di essi differenza di potenziale, e perchè anche se ciò malgrado gli ioni fossero generati al loro contatto con l'elettrolita, trovandosi essi in una regione fuori del campo magnetico, e dove per dippiù l'elettrolita è immobile, non potrebbero dar luogo al fenomeno da me osservato.

La disposizione sperimentale che ho realizzato è la seguente:

Fra le espansioni polari di un potente elettromagnete ho disposto il tubo di vetro A B, nel quale faccio fluire l'elettrolita aspirandolo dal basso entro un bottiglione, mediante una pompa ad acqua, essendo la parte superiore del tubo unita a un grande recipiente funzionante da serbatoio ([19]).

Il tubo A B è fortemente strozzato, nel senso trasversale, soltanto nella breve regione dell'intraferro, mentre è cilindrico nella parte rimanente; ne risulta una notevolissima velocità del liquido ove il campo magnetico è specialmente intenso (fig. 7 e 8).

risultato nè scientifico nè pratico! E infatti dalla lettura della nota dell'Heuser appare come fossero insufficienti ed errate le sue concezioni elettrochimiche, mentre in una nota del dott. Heil (ibid) contenente la critica all'Heuser, sono esposte errate nozioni elettrotecniche. ([19]) La pressione è resa costante mediante un grande recipiente, a tenuta perfetta, inserito fra la pompa e il bottiglione inferiore; questo recipiente possiede anche un manometro sensibile.

In corrispondenza della regione del tubo compresa nell'intraferro, e nel senso del suo maggior diametro, ho saldato due tubicini C e D le cui estremità sono unite a tubi più larghi contenenti un po' di lana di vetro, e nei quali sono masticiati i due elettrodi sonda. Questi sono di rame, di zinco, di platino, e son puliti con la massima cura per eliminare, quanto è possibile, le forze elettromotrici parassite. Essi sono uniti a un elettrometro di Dolezalek, o a quella disposizione po-

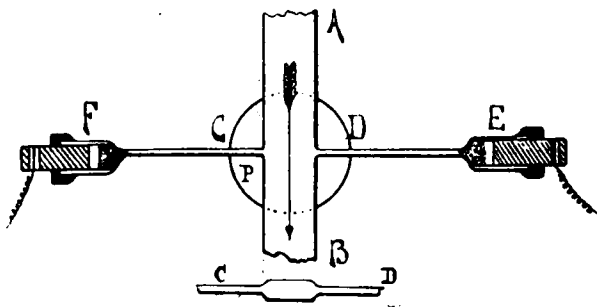



Fig. 8.

tenziometrica già da me descritta ([20]), che permette di misurare, con molta esattezza e rapidità, le piccolissime forze elettromotrici.

Mediante una grande chiavetta R è possibile interrompere, o improvvisamente concedere, l'efflusso dell'elettrolita nel tubo; e mediante una semplice disposizione (usufruendo di una pompa ad acqua) è possibile il riflusso dell'elettrolita della bottiglia inferiore al recipiente superiore trovandosi questo a un dislivello di circa 4 metri.

La velocità del liquido nel campo magnetico si determina, mediante misura di portata, conoscendo la sezione del tubo; questa è misurata, dopo compiuta una serie di esperienze, sezionando il tubo.

La teoria della esperienza è la seguente:

Le traiettorie degli ioni, trascinati dall'elettrolita in movimento, si possono equiparare a filetti di correnti elettriche il cui senso positivo coincide con quello dell'efflusso per i cationi ed è contrario per gli anioni. Poichè tali correnti sono normali al campo magnetico, applicando ad esse la regola di Ampère, si deduce che quelle corrispondenti ai cationi dovranno esser deviate (deformate) in un certo senso trasversale, e quelle corrispondenti agli anioni nell'opposto; cosicchè.

([20]) Archives internationales de Physiologie, **3** (1905).

per l'addensarsi da un lato degli ioni negativi, e dall'altro dei positivi, fra le estremità della sezione trasversa del tubo nel campo, dovrà stabilirsi una differenza di potenziale, svelabile con gli elettrolidi sonda. Se questi sono uniti, ad esempio, ai quadranti dell'elettrometro, dovrà, *nelle condizioni di regime*, sussistere equilibrio tra la forza elettromagnetica che tende a spostare gli ioni nel senso trasverso, e la forza elettrica che su di essi agisce e che corrisponde alla differenza di potenziale generata alle estremità della sezione trasversa del tubo nel campo, cioè posseduta dagli elettrodi sonda.

Per sottomettere al calcolo questo problema, è conveniente riferirsi alle forze esercitate complessivamente su tutti gli ioni di un medesimo segno che son contenuti in un elemento di elettrolita avente altezza Δl e sezione eguale a quella del tubo nel campo, cioè alla intensità della corrente risultante dalla somma di tutti i filetti di corrente (aventi il medesimo senso) sopraccennati.

Sia:

v .... la velocità con cui questo elemento di elettrolita attraversa il campo magnetico,

H .... la intensità del campo magnetico,

i ..... la intensità della corrente elettrica corrispondente al flusso complessivo dei detti ioni possedenti la velocità v,

q .... la carica elettrica complessiva degli ioni di un medesimo segno contenuti nell'unità di volume dell'elettrolita,

S .... la sezione del tubo nella regione del campo (cioè la sezione della corrente di elettrolita nel campo),

F .... la intensità della forza elettromagnetica agente sul complesso di tutti gli ioni del medesimo segno contenuti nel detto elemento di elettrolita,

e .... la differenza di potenziale elettrico alla estremità della maggior lunghezza del detto elemento di elettrolita,

L .... la maggior lunghezza dell'elemento di elettrolita, cioè il valor medio del maggiore diametro della sezione del tubo nel campo.

Essendo k e h due costanti di proporzionalità si ha:

$$F = \mathrm{kH\, i.}\Delta\mathrm{l} = \mathrm{kH} \frac{\mathrm{dq}}{\mathrm{dt}} \Delta\mathrm{l}$$

e poichè nel nostro caso:

$$\mathrm{dq} = \mathrm{qSv.dt}$$

ne risulta:

$$\mathcal{F} = kHqSv\,\Delta l$$

D'altra parte, la intensità della forza elettrica agente sull'unità di carica nell'intervallo di lunghezza L è:

$$f = \frac{e}{L}$$

e quella applicata sul complesso di tutti gli ioni del medesimo segno contenuti nell'elemento di elettrolita sopra considerato è:

$$F = h\frac{e}{L}qS.\Delta l$$

Per le condizioni di equilibrio dovrà essere:

$$\mathcal{F} = F$$

eguaglianza valida anche per gli ioni del segno opposto.

In unità pratiche sarà quindi:

$$e = HLv10^{-8} \text{ volt}$$

equazione da cui si può eliminare il valore di L tenendo conto della relazione fra velocità dell'elettrolita, sezione del tubo e portata.

Osserviamo che a tale equazione si arriva anche applicando la legge fondamentale dell'induzione elettromagnetica:

$$e = -\frac{d\Phi}{dt}$$

calcolando il numero delle linee di forza che taglia nel tempo dt l'elemento di elettrolita di altezza Δl avente la lunghezza trasversale L.

Ma è facile convincersi che la possibilità di tal deduzione non altera nè il significato fisico della prima dimostrazione, nè la validità delle conclusioni.

E infatti basta pensare che anche nei conduttori di prima classe lo sviluppo della forza elettromotrice, nel fenomeno analogo a quello quì considerato (movimento del conduttore nel campo magnetico) è dovuto agli elettroni sospinti verso una estremità del conduttore per il fatto che essendo trascinati nel suo movimento costituiscono tanti filetti

di corrente, sui quali si esercitano le forze elettromagnetiche suaccennate. La sola differenza con il comportamento degli elettroliti consistendo nel fatto che nell'interno del conduttore di prima classe sono (almeno in generale) da considerar libere soltanto le particelle negative.

Le esperienze da me eseguite riguardano soluzioni di solfato di rame con elettrodi sonda di rame, soluzioni di solfato di zinco con elettrodi sonda di zinco, e soluzioni di acido cloridrico con elettrodi sonda di platino. E qui è necessario accennare a una difficoltà sperimentale caratteristica di questi ultimi elettrodi; essi infatti, ove sieno chiusi sul circuito potenziometrico, si polarizzano durante il flusso dell'elettrolita nel campo magnetico, e la forza contro elettromotrice che così si sviluppa, essendo variabile nel tempo, causa misure poco nette e poco precise.

Ricordo tuttavia che usando elettrodi di platino molto sottili è possibile svelare l'avvenuta separazione degli ioni, anche dopo interrotto il flusso dell'elettrolita, o il campo magnetico, dimostrando l'esistenza della piccola polarizzazione residua.

Nel caso degli elettrodi di rame e di zinco immersi nelle soluzioni dei rispettivi solfati, le misure riescono invece molto facili e suscettibili di notevole precisione.

Fra i risultati da me ottenuti, di cui ognuno è medio di due esperienze, riporto come esempio i seguenti:

Elettrolita	Intensità del campo (Gauss)	Portata litri al minuto	Differenza di Potenziale	
			calcolata	trovata
$CuSO_4$.5 %	17900	2,5	0,037 volt	0,036 volt
»	»	4,0	0,059 »	0,062 »
»	14800	2,5	0,031 »	0,025 »
$ZnSO_4$.5 %	»	6,0	0,075 »	0,085 »
»	7900	»	0.039 »	0,010 »

Usando l'elettrometro di Dolezalek, o in mancanza di questo un galvanometro possedente grande resistenza interna, questa esperienza ben si presta anche alle dimostrazioni (almeno qualitative) durante le lezioni.

III. **Azione di un campo magnetico fisso su un getto di elettrolita percorso dalla corrente elettrica.** — Un'esperienza di questo tipo fu eseguita da Silvanus Thomson, ma in modo rudimentale ([21]). Egli trovò che un getto di elettrolita percorso dalla corrente

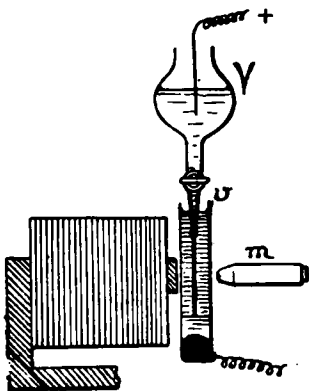
([21]) Phylosophical Mag. 8 (1879).

elettrica è spostato dall'azione di un campo magnetico similmente ad un conduttore di prima classe.

Io ho pensato che poichè negli elettroliti oltre alle molecole neutre del solvente e del soluto, sono in generale contenuti ioni di diversa grandezza (ioni semplici, ioni complessi, ioni aggregati con molecole del solvente e del corpo disciolto, ioni aggregati con particelle colloidali, ecc.) ai quali naturalmente corrisponde una massa, e talvolta anche una carica diversa, sarebbe stato forse possibile aver un indizio diretto dell'esistenza delle diverse particelle osservando l'effetto dell'azione magnetica su un getto dell'elettrolita percorso dalla corrente.

Fig. 9.

Alla scissione del getto, cioè al distanziamento delle diverse particelle (sulle quali si esercita in modo diverso la forza elettromagnetica) si oppongono però la coesione del liquido e la tensione superficiale del getto.

E' necessario quindi compensare o rendere minime queste azioni.

La disposizione sperimentale da me adottata consiste nel far fluire l'elettrolita da un tubo affilato disposto verticalmente in direzione nor male a quella del campo magnetico (fig. 9) entro una vaschetta di vetro parallelepipeda, piuttosto grande, nel fondo della quale vi è del mercurio collegato al polo negativo di una batteria di accumulatori (tensione massima 220 volt) mentre il polo positivo è collegato a un filo di platino che pesca nel recipiente V da cui parte il tubo affilato. Un microscopio m facilita l'osservazione del getto.

Per diminuire l'azione della tensione superficiale, io faccio fluire l'elettrolita entro un liquido poco viscoso, sensibilmente isolante, avente elevata tensione superficiale e densità inferiore e quella dell'elettrolita; ed è con questo liquido che riempio la vaschetta.

Nelle prime esperienze ho usato a tal fine liquidi poco miscibili con l'acqua (alcool amilico, anilina, ecc.); ma sperimentando sulle soluzioni acquose e concentrate di solfato di rame, di ferricianuro potassico, di cloruro ferrico, di allume di cromo, e persino di ferro di Graham non dializzato (soluzioni quindi ricche di monadi non dissociate, di ioni complessi ed aggregati e persino di particelle colloidali) mentre ho sempre osservato *in modo evidentissimo* la deviazione del getto nel senso preveduto dalla legge di Ampère, mai mi riuscì accertare una

sua dilatazione, e tanto meno una scissione nel senso normale alla direzione del campo.

Qualche indizio di tal fenomeno ebbi mettendo nella vaschetta un miscuglio di acqua e glicerina; ma risultati evidentissimi ottenni, in molti casi, adoperando come liquido nella vaschetta dell'acqua distillata. Con ciò infatti è resa piccolissima la tensione superficiale al contatto fra la superficie del getto e il mezzo liquido entro cui esso fluisce e, d'altra parte, è facilitata la scissione del getto essendo il mezzo in cui esso fluisce un solvente delle diverse monadi dell'elettrolita.

Una notevole dilatazione del getto (oltre alla deviazione della sua traiettoria, voluta dalla legge di Ampère) ottenni adoperando come elettrolita la soluzione non dializzata e molto concentrata del ferro di Graham. Si vede in tal caso che l'orlo meno deviato del getto è di colore scurissimo, dal che si può dedurre che è molto ricco delle particelle colloidali. E infatti esse posseggono una grande massa, e, relativamente a questa, una piccola carica elettrica. L'orlo più deviato (talvolta non netto) appare invece di color assai più chiaro, corrispondente a quello del cloruro ferrico poco idrolizzato (fig. 10).

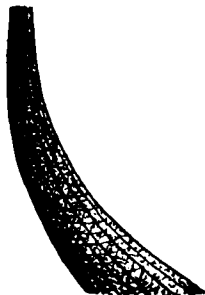



Fig. 10.

Risultati molto evidenti ottenni anche sperimentando con un getto formato da una soluzione acquosa concentrata di allume di cromo nella quale disciolsi molto zucchero. Ciò fa pensare all'esistenza di grossi aggregati di molecole e ioni con le grosse molecole neutre dello zucchero; aggregati che naturalmente si addensano verso l'orlo meno deviato del getto.

E' interessante notare che usando invece una soluzione concentrata di solfato di rame (pur facendola effluire nell'acqua distillata) si osserva soltanto la deviazione del getto ma non la sua dilatazione; cosa spiegabile tenendo conto della costituzione di questa soluzione, molto meno ricca di grosse particelle.

Il fatto che ogni getto di elettrolita, pur fluendo nell'acqua, viene totalmente deviato quando è percorso dalla corrente elettrica quando si trova nel campo magnetico (mentre si potrebbe credere che le molecole neutre non dovrebbero deviare perchè non risentono l'azione elettromagnetica) si spiega pensando ai continui urti e agli scambi fra ioni e molecole neutre e all'esistenza degli aggregati fra ioni e molecole del solvente e del soluto.

Torino. — Laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico.

SCARPA O. — **Alcuni apparecchi per laboratori di chimica fisica.**

Negli ultimi anni, specialmente con lo scopo di organizzare le esercitazioni di laboratorio, ho studiato alcuni apparecchi che hanno dato ottimi risultati. Alcuni di essi sono però suscettibili di applicazione anche alle misure più precise, cioè alle ricerche scientifiche.

I. Apparecchio per la determinazione dei coefficienti di diffusione nei liquidi. — Sono noti gli inconvenienti che presentano in pratica gli apparecchi per la misura dei coefficienti di diffusione nei liquidi, e gli errori che ne derivano; essi sono specialmente dovuti alla difficoltà di porre, all'inizio delle misure, i due liquidi in contatto, e poi di separarli o di separarne le diverse porzioni che si debbono analizzare, senza causare mescolamenti. Questi inconvenienti sono assai gravi anche negli apparecchi ritenuti i migliori, ad esempio in quelli di Oholm [1]. E perciò i risultati numerici dei diversi autori sono assai discordanti anche nei casi più semplici [2].

Nè è da dimenticare quanto sono laboriose le misure e complicati i calcoli necessari alla deduzione del coefficiente di diffusione, specialmente nei migliori apparecchi oggi noti.

Lo strumento che ho ideato e costruito è fondato sul seguente principio:

Una campanella cilindrica contiene il liquido entro cui avviene la diffusione (per esempio acqua distillata), essa è rovesciata in un vaso contenente la sostanza che diffonde (p. es. una soluzione di determinata concentrazione).

La campanella è sufficientemente lunga per soddisfare alla condizione che durante l'esperienza sia applicabile l'integrale di Stefan [3], il quale assegna la concentrazione raggiunta dalla sostanza diffondente nelle diverse regioni della campanella ai diversi tempi. Inoltre la sostanza diffondente è in quantità tale da mantenere sensibilmente invariata la sua composizione (la sua concentrazione trattandosi di una soluzione) durante tutto il tempo dell'esperienza, e ciò malgrado la porzione che da essa esce andando a diffondersi nel tubo.

L'equazione di Fick:

(1) Zeit. Phys. Chem., **45** (1902). (2) Ad esempio nel caso del cloruro sodico, del cloruro potassico, del nitrato di argento ecc. (3) Sitzungsberichte Wien, **78** (1878).

$$1) \qquad dq = -KS \frac{dc}{dx} dt$$

che assegna la quantità dq di sostanza che nel tempo dt attraversa la sezione S, ove $\frac{dc}{dx}$ sia il gradiente della concentrazione, conduce alla equazione:

$$2) \qquad \frac{dc}{dt} = K \frac{d^2c}{dx^2}$$

che fu integrata da Stefan per il caso in cui la diffusione avviene in un tubo cilindrico inizialmente pieno di solvente puro, essendo costante la concentrazione della soluzione alla bocca del tubo, e sempre nulla quella alla estremità superiore del tubo. Ma lo stesso Stefan ([4]) ha dimostrato che nei casi pratici il medesimo integrale vale anche se il tubo invece di essere infinitamente lungo (come nel caso teorico ideale) sia lungo soltanto pochi centimetri; cosa che ben si verifica, anche sperimentalmente, quando la durata della diffusione non è eccessiva.

L'integrale di Stefan:

$$3) \qquad c = \frac{2C}{\sqrt{\pi}} \int_{\eta}^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta$$

ove C è la concentrazione alla bocca del tubo, e fu posto:

$$\eta = \frac{x}{2\sqrt{Kt}}$$

può essere quindi applicato allo studio della diffusione nell'apparecchio da me costruito.

In unione con la equazione 1) esso conduce alla:

$$4) \qquad dq = -SC\left(\sqrt{\frac{K}{\pi t}}\right) dt$$

che è valida alla bocca del tubo (x=o) e dalla quale si deduce che la

([4]) Loco citato.

quantità di sostanza che per diffusione è entrata nel tubo nel tempo t, è data da:

$$q = 2SC\sqrt{\frac{Kt}{\pi}} \qquad 5)$$

che permette di dedurre il valore di K quando sieno noti S, C, t, q.

Si deduce infatti:

$$K = \frac{\pi}{4S^2} \cdot \frac{q^2}{C^2t} \qquad 5)$$

Questa è la semplicissima equazione che io impiego per i calcoli numerici. Per poterla usare è quindi necessario che l'apparecchio soddisfi alle seguenti condizioni:

Bisogna che il tubo in cui avviene la diffusione sia sufficientemente lungo e ben cilindrico, e che la vaschetta contenente la soluzione sia abbastanza grande per contenere la soluzione in modo che la sua concentrazione rimanga sensibilmente invariata durante tutta l'esperienza. Bisogna inoltre che la durata della diffusione non sia eccessiva, specialmente quando si sperimentano sostanze dotate di grandi coefficienti di diffusione.

Bisogna infine (cosa indispensabile) che sia possibile di mettere all'inizio dell'esperienza (al tempo zero) la soluzione in contatto con il liquido contenuto nel tubo, e che sia possibile togliere alla fine dell'esperienza la soluzione contenuta nel tubo (per analizzarla e cosi determinare q) senza che i due liquidi si mescolino minimamente, e senza occasionare altre perdite.

Ho raggiunto questi risultati nel seguente modo (fig. 1).

I tubi da me usati sono lunghi 40 cm., sono cilindrici in modo quasi perfetto e hanno diametri interni dell'ordine di 10 a 15 mm. B è il tubo in cui avviene la diffusione, esso termina con il tubetto t ripiegato in basso e possiede la chiavetta r_4.

Il tubo B entra nel recipiente A attraverso un ottimo tappo di legno duro (al quale è masticiato), che a sua volta è circondato da un anello di vetro smerigliato all'esterno e masticiato al tappo di legno. Si ottiene cosi una chiusura ermetica, usufruendo anche di un'armaturina di acciaio e delle viti a.

Il recipiente A porta da un lato il tubicino t_2 munito della chiavetta r_3 e dall'altro il tubo t_2 che attraverso alla chiavetta r_2 va al vaso C. Esso termina in basso nel tubo t, che, dopo la diramazione t_4, si prolunga in t_5, il quale, dopo la chiavetta r_5, termina con una bocca affilata.

Il tubo t_4 attraverso alla chiavetta r_4 comunica mediante un tubo di gomma a grosse pareti con il recipiente D contenente del mercurio.

Il funzionamento dell'apparecchio è il seguente:

Anzitutto, chiusi r_2, r_3, r_5 e aperti r_1, r_4, si innalza D fino a riempire completamente B e t_1, fino alla bocca E, con mercurio. Si immerge

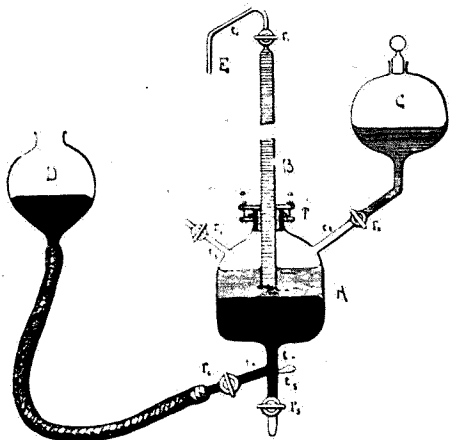



Fig. 1.

quindi E in un bicchierino contenente il liquido (p. e. acqua distillata) da mettere nel tubo B, e abbassando D si fa riempire completamente B di tal liquido aspirandolo fino a che *qualche goccia di esso* esce dal disotto di B sboccando sopra il livello del mercurio in A. Si chiude allora r_1, r_4 e si fissa D al suo solido sostegno.

Si apre r_3 e dopo aver messo in C la sostanza da far diffondere nel tubo (p. es. la soluzione) si apre dolcemente r_2 facendo scendere questa sostanza in A fino ad averne la quantità sufficiente per la esperienza.

Si chiude allora r_2, e si opera, *molto oculatamente,* per mettere in contatto i liquidi di A e di B senza mescolarli.

Per ottenere questo scopo (è da ricordare che tutto l'apparecchio è fissato a un solidissimo sostegno di ferro posato su una stabile mensola di marmo) si apre dolcemente r_5, e si fa poco a poco fluire da t_5 parte del mercurio contenuto in A fino a che i due liquidi vengono in contatto e sotto alla bocca di B si è formato uno strato sufficiente della sostanza messa in A mediante C.

Si chiude allora r_5 e si nota l'istante in cui comincia la diffusione. Questa, di solito, si fa durare cinque o sei giorni.

Alla fine dell'esperienza, per separare i due liquidi, si apre dolcemente r_4 (r_3 è rimasto aperto) e si immette così del mercurio in A fino a che il suo livello sale di tanto da chiudere la bocca di B. Si chiude allora r_3 e r_4, e per raccogliere tutto il liquido contenuto in B si mette sotto E un bicchierino, si alza di molto D, e riaprendo r_1 nonchè r_4 si scaccia completamente il liquido contenuto in B mediante il mercurio fino a che questo fluisce da E.

Smontato l'apparecchio (e tolto il tubo B) si raccoglie il liquido contenuto in A.

L'analisi del liquido che era contenuto in B permette di determinare la quantità di sostanza diffusa (q), e quella del liquido ricavato da A la concentrazione della soluzione diffondente (C).

Si hanno quindi tutti gli elementi per calcolare K ([5]).

Per mantenere costante la temperatura durante tutta l'esperienza ritengo (come già Kawalky [6]) che sia preferibile disporre l'apparecchio di diffusione in una camera chiusa e ben protetta, o meglio ancora in una profonda cantina, piuttosto che in un termostato, avendo nel primo caso variazioni piccole e continue della temperatura. Nulla vieta però di immergere opportunamente tutto l'apparecchio in un termostato.

Come esempio della precisione ottenibile con questo apparecchio riporto i risultati di due esperienze eseguite con cloruro di sodio in soluzione acquosa circa deci normale ([7]).

([5]) È da ricordare che anche in tutti gli apparecchi del tipo di Öholm, cioè in quelli oggi ritenuti migliori, gli spostamenti del liquido, fatti allo scopo di separare le diverse porzioni da sottomettere all'analisi, sono eseguiti in modo analogo al presente, mediante mercurio. Se non che le condizioni nelle quali tale operazione avvienesono molto peggiori in questi apparecchi che in quello da me descritto. In essi ciorisultano certamente maggiori i mescolamenti. ([6]) Wied Ann., 52 (1894). ([7]) Per calcolare K nelle usuali unità si misura il tempo in giorni, e le concentrazioni vanno riferite a 100 cm. cubi della soluzione.

La concentrazione della soluzione base va determinata, nel mio apparecchio, alla fine dell'esperienza raccogliendo parte della soluzione contenuta nel recipiente A; e ciò per tener conto della piccola quantità di acqua che si fa uscire dal tubo quando essa è in questo aspirata. La soluzione immessa in A da C risulta perciò leggermente più diluita dell'originale.

Prima esperienza.		*Seconda esperienza.*	
T . .	15°,5	T . .	15°,8.
C . .	0,00968 mole in 100 cm³.	C . .	0,00973 mole in 100 cm³.
t . .	4,71 giorni.	t . .	6,01 giorni.
q . .	0,0002185 mole.	q . .	0,0002475 mole.
K = 0,958.		K = 0,954.	

Discutendo questi risultati, è interessante notare che essi si accordano perfettamente con quelli ottenuti da Thowert (8) mediante un metodo di misura completamente diverso, mentre differiscono di circa il 7 per cento da quelli di Öholm (9).

Data l'indole della presente pubblicazione, mi riserbo di discutere ulteriormente le cause di questo accordo e di queste divergenze.

II. Apparecchio per la misura della tensione superficiale dei liquidi. — I chimico-fisici ben conoscono le difficoltà che accompagnano la misura esatta della tensione superficiale dei liquidi.

Tanto i metodi fondati sull'impiego degli stalagmometri, quanto quelli fondati sulla determinazione della ascensione nei tubi capillari, benchè apparentemente assai semplici, conducono a risultati affetti da errori notevoli.

Specialmente a scopo didattico è invece interessante disporre di un apparecchio semplice e capace di buona precisione, e non richiedente l'impiego di strumenti troppo delicati.

Ho realizzato un apparecchio ben rispondente a questi requisiti nel seguente modo.

Ho abbandonato l'uso degli stalagmometri perchè soggetti a troppi inconvenienti (10), e ho voluto rendere la misura della tensione superficiale indipendente da quella della densità del liquido in esame; cosa questa molto utile nel caso in cui si debbano eseguire delle serie di misure con soluzioni di diversa concentrazione e a diversa temperatura, e, in generale, con liquidi diversi.

Ho ottenuto questo risultato determinando, invece del dislivello fra il liquido nel tubo capillare e nel recipiente in cui questo è immerso,

(8) *Landolt* und *Bornstein* Phys. Chem. Tabellen. (9) Loco citato. (10) Nel caso in cui si sperimenti con soluzioni in solventi volatili, gli stalagmometri causano anche l'errore dovuto alla alterazione locale della concentrazione per l'evaporazione del solvente. Ciò avviene anche nei migliori stalagmometri del tipo Jäger.

la pressione che è necessario applicare sui liquido contenuto nel capillare per portare allo stesso livello il liquido all'interno e all'esterno del tubo stesso ([11]).

Tale pressione, per una determinata sezione del tubo capillare, è proporzionale alla tensione superficiale del liquido.

Essendo però ben difficile disporre di tubi capillari esattamente calibrati, è necessario che il livello del liquido nel tubo, all'istante della misura, si trovi sempre in corrispondenza della medesima sezione del tubo. Ciò ho ottenuto incidendo giro giro nel tubo tre segni vicini e sottilissimi, e immergendo il capillare nel liquido in modo che il livello esterno di questo coincida (approssimativamente) col segno mediano.

Questa disposizione del capillare è resa facile usufruendo del dispositivo di illuminazione di cui dirò nel seguito.

Per ottenere buoni risultati è necessario che la regolazione della pressione che si esercita sul liquido nel tubo, sia fatta in modo assai dolce e continuo. Ciò ho ottenuto producendola mediante il dislivello di un liquido in due vasi comunicanti (di cui uno è mobile), dislivello che si può regolare assai dolcemente facendo uscire o rientrare del liquido attraverso un tubo derivato dai vasi stessi.

Per misurare con sufficiente esattezza la pressione così esercitata sul liquido nel capillare, ho impiegato un manometro con petrolio lungamente bollito a 180° per liberarlo dalle parti più volatili, e ho disposto le cose in modo che uno dei livelli del manometro sia sempre portato ad affiorare una punta di vetro latteo fissata allo strumento e affacciata al liquido manometrico contenuto nel tubo largo del manometro. Ciò si ottiene mediante un dispositivo simile a quello usato nei barometri Fortin ([12]).

L'altro livello del manometro si legge su un tubo graduato (diametro circa 15 mm.) saldato al grande tubo contenente la punta ; ma per le misure più precise si impiega un catetometro.

([11]) Evidentemente si potrebbe anche agire per aspirazione, determinando la pressione negativa da applicare al liquido esterno al capillare per ottenere la coincidenza dei livelli.

Questo principio non è nuovo, è invece nuovo il metodo con cui venne da me realizzato. ([12]) Il dispositivo indicato nella figura si realizza molto facilmente nei laboratori di chimica non richiedendo l'opera di un meccanico.

Per impedire che il petrolio del manometro venga in contatto con i tubi di gomma, e quindi ne alteri la consistenza, ho disposto, sotto al petrolio, una bolla parzialmente riempita con acqua, la quale pur riempie il tubo di gomma e la pera su cui si esercita la pressione necessaria per far affiorare il liquido manometrico alla punta.

Questa disposizione permette di raggiungere con semplicità una notevole precisione in quanto diminuisce il numero delle letture da eseguire nei tubi manometrici, e quindi diminuisce gli errori che ne derivano.

Un punto assai delicato è la determinazione della concidenza dei livelli del liquido all'interno e all'esterno del tubo capillare. Ho trovato che si raggiunge molto bene questo scopo eseguendo l'osservazione dei livelli non direttamente, e nemmeno con microscopi, ma bensì osservando la proiezione luminosa della porzione del capillare (notevolmente ingrandita) sopra uno schermo bianco posto a un paio di metri dallo sperimentatore.

In tal modo l'operatore è anche più libero e può più facilmente attendere alle regolazioni della pressione, alla lettura del termometro ecc.

Questa proiezione luminosa si produce mediante un ordinario apparecchio di proiezione.

In quanto al tubo capillare (che deve essere lavato con estrema cura, con acidi, alcali, acqua distillata, e poi fatto attraversare per qualche tempo da una corrente dello stesso liquido da esaminare) ho trovato conveniente di farlo attraversare da una piccola quantità del liquido in esame subito prima di eseguire la misura, aspirando qualche goccia del liquido stesso (dopo aver già disposto il tubo nella posizione finale) attraverso il tubo. Queste goccie di liquido cadono sul fondo di una campanina di vetro che è unita alla parte superiore del tubo capillare mediante un buon tappo a tenuta perfetta.

La superficie libera del liquido nel capillare viene così rinnovata prima di ripetere ogni misura, e vien ripulito in modo rigoroso il capillare, cosa questa indispensabile per ottenere risultati comparabili.

Schematicamente l'apparecchio è rappresentato nelle figure 2 e 3.

A è il largo tubo del manometro entro al quale è fissata la punta C.

D è la bolla che impedisce al petrolio contenuto in A e in B di andar in contatto con il tubo di gomma t e con la pera P, nella quale si esercita una pressione chiudendo le viti p.

E, F, sono i vasi comunicanti contenenti acqua, ma in E, sopra di questa, galleggia uno strato di petrolio bollito, per impedire che il vapor d'acqua possa alterare la superficie del liquido nel capillare. E è fissato al sostegno dell'apparecchio, F è invece spostabile dal basso in alto.

g è il tubo capillare al quale è unita la campanina f; esso è contenuto nella grossa provetta h (con pareti sottili) la quale pesca nel termostato V.

L è una lampada di proiezione (è consigliabile una lampada *pointolite* che fornisce una intensa luce senza troppo riscaldare l'ambiente),

G è il condensatore, *v* una vaschetta di vetro contenente una soluzione satura di allume potassico con poco solfato di rame, allo scopo di as-

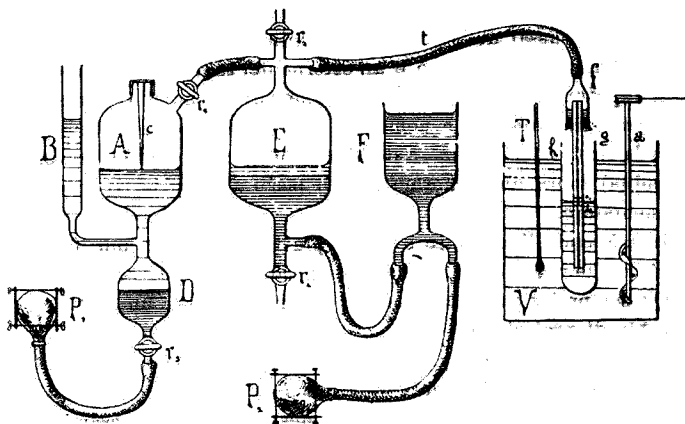



Fig. 2.

sorbire i raggi calorifici; l è la lente di proiezione ed S lo schermo. Diaframmi anneriti impediscono alla luce dell'ambiente e a quella della

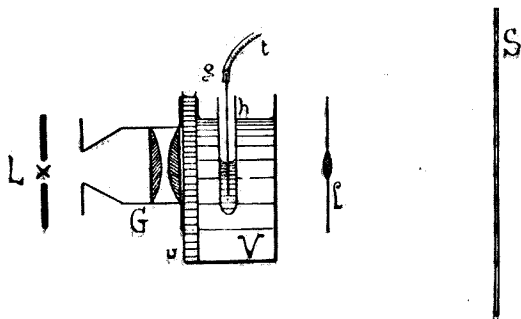



Fig. 3.

lampada di proiezione, di rendere poco visibile l'immagine dei segni incisi sul capillare, e dei livelli liquidi in osservazione.

Misure eseguite con questo apparecchio dettero con lo stesso liquido alla stessa temperatura risultati differenti soltanto nei millesimi; risultati cioè eccezionalmente buoni per misure di tensione superficiale ([13]).

L'apparecchio qui descritto serve molto bene per misure relative tarando i capillari con liquidi di ben nota tensione superficiale; ma evidentemente potrebbe anche servire per le misure assolute.

III. Tonometro per la misura delle tensioni di dissociazione e degli abbassamenti di tensione di vapore delle soluzioni. — Ho apportato alcune modificazioni al tonometro di Van t'Hoff e di Frowein, cioè agli apparecchi, di uso corrente, che permettono di eseguire in molti casi la misura delle tensioni di dissociazione (ad esempio dei composti di cloruro di argento e ammoniaca, ecc.) nonchè le misure di abbassamento della tensione di vapore delle soluzioni. Ciò ho fatto con lo scopo di rendere più rapido e comodo il loro uso.

Nei suddetti tonometri è necessario estrarre l'aria da ambedue i palloncini mentre essi contengono le sostanze di cui vengono comparate le tensioni di vapore (per esempio la soluzione e il solvente puro, oppure l'idrato del sale e il sale anidro, ecc.). Tale operazione si fa mantenendo i due palloncini a temperatura bassissima mediante miscugli frigoriferi, per non produrre sensibile alterazione della composizione delle sostanze in esame durante il funzionamento della pompa a vuoto.

E' quindi necessario di eseguire contemporaneamente lo svuotamento dei due palloncini, e poichè non è comoda la disposizione usuale (gli apparecchi usuali posseggono due bolle in cui è temporaneamente fatto entrare il liquido manometrico inclinando moltissimo lo strumento) nè tale disposizione è possibile ove si impieghi un manometro differenziale, ho costruito un apparecchio che ha anche il grande vantaggio di non possedere delle chiavette immerse nel liquido del termostato. Inoltre questo apparecchio non presenta l'inconveniente di dovere volta per volta, dopo finite le misure su una sostanza, tagliare i gambi dei palloncini, per poi risaldarne dei nuovi alla misura successiva.

A,B sono i palloncini contenenti le sostanze in studio, essi, mediante innesti finemente smerigliati, e valvole a mercurio, son collegati ai due rami C,D di un manometro, che può anche essere del tipo differenziale (fig. 4).

([13]) Ringrazio il Dott. Alberto Arnulfi, già assistente in questo laboratorio, per aver accuratamente montato l'apparecchio secondo le mie indicazioni ed aver eseguito le misure di controllo.

p e q sono i tappi finemente smerigliati che permettono di mettere in A,B le sostanze. Per operare contemporaneamente la estrazione dell'aria da A,B senza che il liquido manometrico possa schizzare dal manometro, sono saldati ai tubi manometrici le due diramazioni k e l le quali si riuniscano in g e si prolungano da un lato nel tubo h e dall'altro nel tubo g muniti delle chiavette r e s. Il tubo h possiede un portagomma ed è unito a un tubo di gomma a grosse pareti per poter operare l'estrazione dell'aria, invece g possiede un imbutino i.

I tubi K e l posseggono le bolle *e* e *f* di cui più avanti dirò lo scopo.

Per adoperare l'apparecchio si prepara anzitutto il manometro (usando ad esempio dell'olio come liquido manometrico) e messe le so-

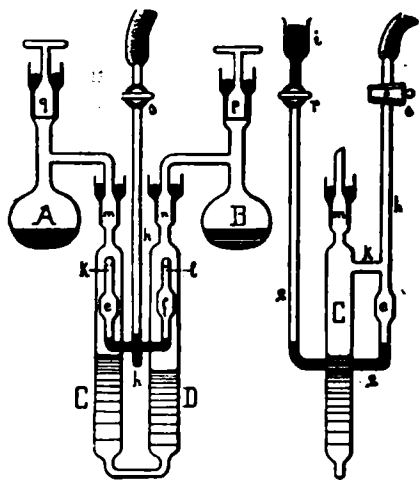



Fig. 4.

stanze in A e B e chiuse tutte le unioni, m, n, q, p con mercurio, tenendo chiuso r, si opera il vuoto contemporaneamente in A e B usufruendo del tubo di gomma collegato con h (s aperto). Ove si sperimenti con soluzioni, ciò si fa mentre A e B sono immersi nel miscuglio frigorifero (contenuto in due vasi nei quali stanno comodamente immersi A e B).

Operato il miglior vuoto in A e B si chiude s e aprendo dolcemente r si fa cadere sul fondo di g un po' del mercurio contenuto in

i. Questo liquido fa da valvola idraulica e chiude la comunicazione fra A e B; ossia mette il tonometro in condizioni da funzionare.

Naturalmente i tubi K, l, h, g, debbono possedere assai piccola luce ed essere piuttosto robusti.

Per smontare lo strumento, dopo finite le misure, bisogna anzitutto far rientrare contemporaneamente l'aria in A, B, C, D senza che il liquido manometrico schizzi dal manometro. Ciò si ottiene aprendo dolcemente S e facendo rientrare l'aria da h.

Le due bolle *e* e *f* hanno appunto lo scopo di impedire durante questa operazione, assai delicata, che il mercurio contenuto in h schizzi nel manometro.

Tale strumento, come qui è descritto, non può evidentemente servire alle più delicate misure, ma riesce utilissimo specialmente per scopo didattico.

Torino. — Laboratorio di elettrochimica e di chimica-fisica del R. Politecnico.

PONZIO G. — Ricerche sulle diossime. (Nota XXI).

Applicando i miei metodi di lavoro per le diossime, e cambiando il nome della *fenilclorogliossima* $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).Cl$ in quello di *ossima del cloruro dell'acido benzoilformidrossimico* [1], l'Autore di alcune Note testè comparse in questa Gazzetta [2] ha tentato di prece-

[1] Per usare la *fenilclorogliossima*, che ho preparato io e ancora sto studiando, non mi fu chiesta (come è l'uso) nessuna autorizzazione; ed è probabilmente per questo motivo che si evitò di citare, anche una sola volta, il nome da me scelto, il quale è perfettamente ortodosso, e corrisponde a quelli di clorogliossima e di metilclorogliossima dati da anni ai composti $H.C(:NOH).C(:NOH).Cl$ e $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).Cl$. Per contro il nome di *ossima del cloruro dell'acido benzoilformidrossimico* è così equivoco che negli *Abstracts of Chemical Papers* (1924, I, 733), senza dubbio i migliori del genere, il Referente credette utile ricordare, di sua iniziativa, anche il nome più semplice e più chiaro che io ho preferito per parecchie ragioni. [2] 220, 382 e 589 (1924).

dermi nella descrizione delle due forme della *fenilidrossigliossima* $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH$, ò, come Egli dice, delle due forme dell'*ossima dell'acido benzoilformidrossamico* [3].

Siccome io mi occupo da tempo dello stesso argomento, e, senza essere ancora giunto a conclusioni che mi soddisfino completamente, dispongo già di abbondanti e sicuri dati sperimentali, sono fin d'ora in grado di asserire, nel modo più assoluto, che quanto l'Autore delle Note su citate ha pubblicato sulla *forma α dell'ossima dell'acido benzoilformidrossamico* (ossia sulla forma α della fenilidrossigliossima), che Egli credette ottenere estendendo al fenilgliossilato di etile $C_6H_5.CO.COOC_2H_5$ la reazione già usata da Whiteley [4] per il piruvato di etile, od ossimando l'acido benzoilformidrossamico $C_6H_5.CO.C(NOH).OH$ che la fenilidrossigliossima esiste in una sola forma, e preparato estendendo al fenilgliossale $C_6H_5.CO.CHO$ la reazione già usata da Paolini [5] per il gliossale, *è completamente errato.* E ciò per la semplicissima ragione che la fenilidrossilgliossima esiste in una sola forma e che la creduta forma α dell'ossima dell'acido benzoilformidrossamico non è altro che la creduta forma β impura, cosa della quale Egli potrà facilmente convincersi cristallizzando il suo prodotto dall'etere [6].

Vedrà allora che il punto di fusione salirà senz'altro da 174° o da 177° a 191°, e se vorrà esaminare meglio il sale di nichel della cosidetta forma β dell'ossima dell'acido benzoilformidrossamico dovrà riconoscere errata anche l'asserzione che detto sale, sia, a differenza di quello della supposta forma α (la quale non esiste), insolubile nell'acido acetico diluito [7]; e, conseguentemente, sarà costretto di ammettere che credendo di isomerizzare, per riscaldamento con acido acetico diluito, la forma α nella forma β, l'ha, senza accorgersene, semplicemente alquanto purificata!

Analoghe considerazioni si possono estendere alle supposte forme α e β dell'*ossima dell'acido p-metilbenzoilformidrossamico* $CH_3.C_6H_4.C(:NOH)$.

[3] In base alla nomenclatura adottata da detto Autore il composto $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).CH_3$ dovrebbe essere chiamato ossima dell'isonitrosometiletilchetone, ma tutti si accorgerebbero subito ugualmente che si tratta della dimetilgliossima! [4] Chem. Soc. **77**, 1046 (1900). [5] Questa Gazzetta **37**, II, 89 (1907). [6] Solvente non isomerizzante. [7] La distinzione delle due forme coi prefissi α e β in base alla proprietà dei rispettivi sali di nichel è stata da me proposta *esclusivamente* per le diossime, e non doveva essere applicata alle cosidette ossime dell'acido benzoilformidrossamico se si voleva dar ad intendere che queste ultime non sono diossime!

C(:NOH).OH (cioè alla p-metilfenilidrossigliossima) ([8]), ma, trattandosi di un composto affatto privo di importanza, e non avendo io tempo per controllare le proprietà del sale di nichel e per stabilire l'esatto punto di fusione dell'*unica forma* esistente, lascio all'Autore delle Note citate la cura di verificare se uno solo, o tutti e due, i punti di fusione da Lui riferiti sono errati.

In dette Note, si riscontrano però anche altri errori, alcuni dei quali sono forse da attribuire ad una insufficente conoscenza della letteratura ([9]) od alla fretta ([10]); ma la frase « ora che sono note alcune delle proprietà delle ossime dell'acido benzoilformidrossamico sarà facile ed anche utile stabilire se realmente una delle loro forme risulta per azione degli alcali sull'ossido dell'ossima del cianuro di benzoile, ecc. », dimostra l'ignoranza delle proprietà delle diossime e dei loro perossidi. Ed in realtà, se anche le fenilidrossigliossime fossero due (il che è errato), il più elementare buon senso indurrebbe ad escludere a priori, per il solo fatto della loro esistenza, che una di esse possa risultare dall'ossido dell'ossima del cianuro di benzoile per addizione di una molecola d'acqua, nel qual caso un chimico del valore di H. Wieland, (certo più competente di tanti altri nel campo degli acidi idrossamici e delle loro ossime) l'avrebbe sicuramente ottenuta.

Che poi l'ossido dell'ossima del cianuro di benzoile non debba essere considerato come l'anidride dell'unica fenilidrossigliossima esistente allo stato libero, penserò io a dimostrarlo descrivendo esattamente quest'ultima in una prossima Nota, ed allora chiarirò anche i rapporti che collegano gli ossidi dei nitrili cogli acidi idrossamici, colle idrossigliossime, coi perossidi delle gliossime e colle diossime dei perossidi delle diacilgliossime, confermando completamente, con nuove esperienze, tutto quanto ho detto nelle mie ricerche anteriori.

([8]) In questo caso l'errore, per chi ha un po' di pratica delle diossime, appare evidente, alla semplice lettura dell'ultima Nota citata, sia per la vicinanza dei punti di fusione attribuiti alle due sostanze credute diverse fra di loro, quanto per le altre proprietà. ([9]) Per es. la mancanza delle citazioni dei lavori più interessanti. ([10]) Per es. lo scrivere sempre acido piruvilidrossamico invece di acido piruvidrossamico (questo è $CH_3.CO.C(:NOH).OH$ e contiene l'acetile, quello sarebbe tutt'al più $CH_3.CO.CO.C(:NOH).OH$ e conterrebbe il piruvile); il chiamare benzoiluretano il composto $C_6H_5CO.NH.COOH$ (che è l'acido benzoilcarbamico) ecc., ecc.

Io spero che ora mi si lascierà proseguire indisturbato nello studio dell'argomento al quale da molti anni mi dedico e che è molto più difficile di quanto possa pensare chi non lo conosce bene.

Torino. — Istituto chimico della R. Università. Ottobre 1924.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1924 - Tip. Editrice "Italia", - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo le abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero del volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897). Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume. Es.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo.

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

		C	H	N
	trov.%:	**71.42**	**4,77**	**20.00;**
pe $C_{25}H_{20}ON_6$	**calc. :**	**71.20**	**4.85**	**20.24.**

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Analyst . . . . – The Analyst.
Ann. . . . . – Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim. . . . . – Annales de Chimie.
Ann. chim. anal. chim. appl. . . . – Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
Ann. chim. applicata . . . . . . – Annali di Chimica applicata.
Ann. fals. . . . . – Annales des falsifications.
Arch. farm. sper. . . . . – Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm. . . . . – Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei . . . . – Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci. . . . – Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
Ber. . . . . – Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges. . . . . – Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z. . . . . – Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim. . . . . – Bulletin de la Société chimique de France.
Bull. soc. chim. Belg. . . . . . – Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania . . . . . – Buletinul societàtei de chimie din Romania.
Chem. News . . . . – Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr. . . . . – Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg. . . . . – Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie . . . . . . – Chimie & Industrie.
Compt. rend. . . . . – Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
Elektrochem. Z. . . . . – Elektrochemische Zeitschrift.
Gazz. chim. ital. . . . . . . – Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata . . . . – Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta . . . . . . – Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. – Iron and Steel Institute. Carnogie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc. . . . . – Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc. . . . . – Journal of the Chemical Society. (London).
J. chim. phys. . . . . – Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg. . . . . – Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem. . . . . – Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind. . . . . – Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z. . . . . – Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh . . . . – Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient. . . . . – Moniteur scientifique.
Pharm. Post . . . . – Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg. . . . . – Pharmaceutische Zeitung.
Radium . . . . – Radium.
Rec. trav. chim. . . . . – Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim. . . . . – Revue des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei . . . . . . – Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital. . . . . . – Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem. . . . . – Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem. . . . . – Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem. . . . . – Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem . . . . – Zeitschrift für physiologischenchemie.

ANNO LIV. DICEMBRE 1924 Fasc. XII.

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formale di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Di Capua C. — Sistema ternario piombo-cadmio-tallio. (3-XI-924).

Leone P. — Sui composti organo-metallici dell'Al. - I, II e III. (14-XI-924).

Oliveri-Mandalà E. — Applicazione dell'isocora di Van't Hoff alla risoluzione di alcuni problemi chimici. (18-XI-924).

Oliveri-Mandalà E. — Coefficienti molecolari di solubilità nei fenomeni di influenza di solubilità. (18-XI-924).

Padoa M. e Facoti B. — Nuove misure con la microlomba. (8-XI-924).

Pieroni A. e Nocentini D. — Derivati indurati pirrolici e loro comportamento con l'acido nitrico. (25-XI-924).

MAZZETTI Carlo. — Studio sulle soluzioni di cloruro di cobalto. - Nota I.

I cambiamenti di colore prodotti nelle soluzioni di cloruro di cobalto dalle variazioni di concentrazione e di temperatura, hanno da lungo tempo richiamato l'attenzione dei ricercatori. La soluzione satura a freddo è colorata in rosa, e, al crescere della temperatura, il colore passa gradualmente al bleu attraverso il violetto [1]. Variazioni di colore si hanno anche per aggiunta di altri elettroliti alla soluzione: HCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$ hanno lo stesso effetto degli aumenti di concentrazione e di temperatura, mentre $ZnCl_2$, $HgCl_2$ hanno effetto opposto [2].

Le soluzioni negli alcooli metilico ed etilico [3] hanno colorazione bleu che torna al violetto ed al rosso per aggiunta di acqua: l'effetto è meno marcato nelle soluzioni acetoniche [4].

La presenza dei vari sali nelle soluzioni, accelera o ritarda la comparsa delle bande di assorbimento nel rosso o, per dirla sinteticamente con Jones, influenza la « temperatura critica del colore ».

Questi fatti, a mano a mano che sono stati acquisiti, hanno dato luogo a tutta una serie di ricerche e di interpretazioni diverse.

Tenendo conto della diversa colorazione del sale anidro (bleu) e dei vari idrati conosciuti ($CoCl_2.6H_2O$, $CoCl_2.2H_2O$, $CoCl_2.H_2O$) molti autori tra cui Russell, Potilitzine [5], Lescoeur [6], Etard [7], hanno ritenuto che il cambiamento di colore debba attribuirsi alla formazione di idrati in soluzione. Poichè la idratazione diminuisce al crescere della concentrazione e della temperatura e poichè al sale anidro corrisponde una colorazione bleu, gli autori ne deducono una spiegazione qualitativa del fenomeno.

Wyrouboff, [8] per il primo, a quanto mi risulta, ha opposto la considerazione che la colorazione bleu compete al sale anidro avidissimo

(1) *Babo*, Jahresber., 72 (1857). (2) *Gladstone*, J. Chem. Soc., **10**, 79 (1859). *Schiff*, Ann., **110**, 203 (1859). (3) *Russel*, Proc. Royal Soc., **32**, 258 (1881). (4) *Jones* e *Strong*, Carnegie Institution, publication n. 135, p. 33 (Washington 1910). (5) *Potilitzine*, Bull. Soc. Chim. (3) VI, 264 (1891). (6) *Lescoeur*, Ann. de Chimie et de Phys. (VI), **19**, 551. (7) *Etard*, Compt. rend., **120**, 1057 (1895); **131**, 698 (1900). Vedi anche i dati di solubilita riportati in Seidell: Solubilities of inorganic and organic substances (II ed. 1920) p. 256. (8) *Wyrouboff*, Bull. Soc. Chim. (3), **5**, 460 (1891).

di acqua, del quale bisognerebbe ammettere l'esistenza in quantità apprezzabile nelle soluzioni acquose, per quanto concentrate ed a temperatura piuttosto elevata. Egli ritiene perciò che il cambiamento di colore sia da imputarsi al nonoidrato $CoCl_2.H_2O$, che per trasparenza avrebbe una colorazione bleu mentre il colore viola dei cristalli compete alla luce riflessa.

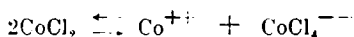
Engel, (9) pur concordando in parte con le interpretazioni del Wyrouboff, se ne discosta tal altra e propende piuttosto per dare una spiegazione diversa dei cambiamenti di colore nei vari casi. Le variazioni di colore osservate per aggiunta di vari sali sono da lui spiegate con la formazione di complessi, appoggiandosi sulla conoscenza dei composti $CoCl_2.HCl.3H_2O$ da lui ottenuto e $CoCl_2.LiCl.3H_2O$ ottenuto da Chassevent (10) entrambi di colore bleu.

Egli propenderebbe per la ipotesi, contradetta da Le Chatelier (11). della formazione del cloridrato del cloruro nelle soluzioni acquose a temperatura elevata.

Non sarà qui inopportuno far rilevare che sono stati isolati altri composti complessi, quali il $CoCl_2.NH_4Cl.6H_2O$ da Chassevent, $CoCl_2.2CH_3OH$ da Benrath, tutti di colore bleu e $CoCl_2.2JCl_3.8H_2O$ da Weinland e Schlegelmilch di color rosso aranciato (12).

Donnan e Bassett (13) hanno ulteriormente sviluppata la ipotesi della formazione di complessi corroborandola con molti dati sperimentali di determinazioni crioscopiche ed ebullioscopiche, ma in modo speciale avvalendosi di numerose osservazioni sulla migrazione degli ioni in apparecchi del tipo proposto da Nernst (14).

Essi hanno mostrato così che nelle soluzioni bleu, si hanno anioni colorati in bleu che si spostano verso l'anodo e nelle soluzioni rosse si hanno cationi colorati che si spostano verso il catodo, ammettendo così una dissociazione del tipo:

$$2CoCl_2 \rightleftarrows Co^{++} + CoCl_4^{--}$$

Pur riservandomi di discutere in dettaglio questo punto, parlando degli studi su soluzioni con più di un elettrolita, voglio qui ricordare che Castoro, (15) per consiglio di Miolati, nelle sue determinazioni crio-

(9) *Engel*, Bull. Soc. Chim. (3), **6**, 239 (1891). (10) Compt. rend., **115**, 113 (1892). (11) Vedansi le discussioni riferite nel Bull. Soc. Chim. (3), **6**, (1891) a p. 3 ed a p. 84. (12) Zeit. anorg. Chem., **30**, 137 (1902). (13) J. Chem. Soc., **81**, 939 (1902). (14) Zeit. Elekt., **3**, 308 (1897). (15) Questa Gazzetta, **28**, II, 317 (1898).

scopiche fatte usando come solvente l'uretano, ha trovato bensì valori corrispondenti alla formula doppia, ma che Werner ha riconosciuto come a temperature più elevate, con l'ebullioscopia, si hanno valori corrispondenti alla formula semplice ([16]).

Tutti questi fatti darebbero a pensare che la spiegazione del cambiamento di colore non può essere unica. Del resto ad un attento esame degli spettrogrammi pubblicati da Jones in collaborazione con Anderson ([17]), con Strong ([18]) e con Uhler ([19]) ci si può facilmente convincere che si tratta, anche da un punto di vista spettroscopico, di fenomeni nettamente diversi. E fa tanto più meraviglia la conclusione cui pervengono i detti autori nell'accettare unicamente l'ipotesi della idratazione, in quanto fin dal 1903 Hartley ([20]), chiamato in causa da Donnan e Bassett, aveva tenuto ad affermare chiaramente, rivedendo tutti i suoi dati precedenti ([21]) che egli riteneva distinte le cause dei cambiamenti di colore indotti dall'aumento di temperatura e dall'aggiunta di altre sostanze.

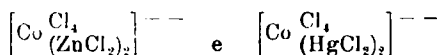
Rileverò infine che il cloruro cobaltoso, come sale di base ed acido non egualmente forti, deve essere idrolizzato in soluzione, che Hantzsch ([22]) ha dimostrato l'esistenza di un idrato di ossido di cobalto $CoO.H_2O$ di colore bleu e che certamente il grado di idrolisi del sale dipende notevolmente dalla concentrazione e dalla temperatura.

Ho già ricordato quanto noi conosciamo circa i eomposti complessi del cobalto con altri cloruri e credo utile segnalare che se il cloruro aggiunto ha il catione fortemente elettropositivo (metalli alcalini) si hanno colorazioni tendenti al bleu e poi gradualmente si passa al rosso (Hg, Zn) ed in fine alla netta colorazione rosso-arancio che si ha nel complesso con JCl_3. Questo fatto caratteristico, da me controllato qualitativamente in soluzione con moltissimi cloruri, merita di essere intanto fissato. Anzi dirò che l'aggiunta di piccolissime quantità di $CoCl_2$ a soluzioni di HCl concentrato dà luogo ad una netta colorazione verde.

Kochubei ([23]) ha studiato la variazione di numeri di trasporto del cobaltoione nel $CoCl_2$ in funzione della concentrazione ed ha trovato che essi decrescono da 0,36 a 0,31 quando la concentrazione cresce da 6 % a 15 %, in conformità di quanto aveva del resto già osservato

([16]) Zeit. anorg. Chem., **15** (1897). ([17]) Carnegie Institution, pubblication n. 110 (Washington **1909**, cap. II). ([18]) Loc. cit. ([19]) Carnegie Institution, publication n. 60 (Washington 1907, parte II). ([20]) J. Chem. Soc., **83**, 401 (1903). ([21]) Trans. Roy. Dublin Soc., **81**, 909 (1902). ([22]) Zeit. anorg. Chem., 73, **304** (1912). ([23]) Giornale della Soc. Chimico-Fisica Russa, **46**, I, 1055 (1914).

Bein ([24]). Ma, tenendo conto delle variazioni di concentrazione del fenolo previamente aggiunto in misura dell'1 % alla soluzione, nella zona anodica e nella catodica ([25]), egli ha anche dedotto che la idratazione del cobaltoione e delle molecole indissociate decresce al crescere della concentrazione. Egli perciò opina che entrambi i fenomeni (idratazione e formazione di complessi) entrano in giuoco, ma, mentre ritiene sicuramente dimostrata la formazione di ioni complessi.

$$\left[Co\,{Cl_4 \atop (ZnCl_2)_2}\right]^{--} \quad e \quad \left[Co\,{Cl_4 \atop (HgCl_2)_2}\right]^{--}$$

per aggiunta di $ZnCl_2$ e $HgCl_2$ dichiara non ancora completamente eliminata la pretesa formazione di ioni $CoCl_4^{--}$ per aggiunta di HCl, KCl, NH_4Cl, ecc.

Il metodo conduttometrico.

Gli studi di Jones e collaboratori, ([26]) sulla esistenza degli idrati in soluzione, sono, tra l'altro, basati su determinazioni del grado di dissociazione considerato come rapporto tra la conducibilità equivalente, alla concentrazione considerata, e la conduttività equivalente limite. Questo metodo di determinazione non è assolutamente accettabile, specialmente quando non si tratti di concentrazioni piccolissime, dacchè esso è basato sull'ipotesi della indipendenza della mobilità degli joni in funzione della concentrazione.

Washburn ([27]) ha dato una trattazione sistematica del problema delle soluzioni concentrate, tenendo conto dei cambiamenti di viscosità in funzione della concentrazione, desumendo la legge di dipendenza della mobilità degli joni in funzione della viscosità, in base alle variazioni delle conducibilità equivalenti in funzione della temperatura. A tal uopo egli si appoggia agli studi di Johnston ([28]) il quale ammette una legge del tipo $\frac{\Lambda}{\varphi^m}$ = cost. ove con la Λ si indica la mobilità di un dato jone e

([24]) Zeit. Phys. Chemie, **27**, 1 (1898). ([25]) Veggasi ad esempio: *Washburn*, J. Am. Chem. Soc., **31**, 322 (1909), dove è ampiamente discusso ed applicato il metodo dovuto a *Nernst*, *Gerrard* e *Oppermann* [Nachr. Gesell. Wiss. Göttinger., **56**, 86 (1900)]. ([26]) Carnegie Institution, publication **60** (Washington 1907). ([27]) Principles of physical Chemistry, II ed., cap. XVII. - Am. Chem. Soc., **33**, 1461 (1909). ([28]) Am. Chem. Soc., **31**, 1010 (1909).

con φ la fluidità (ovvero sia l'inversa della viscosità) dell'acqua alla temperatura considerata.

Nel prescegliere la legge di dipendenza tra mobilità degli ioni e viscosità del mezzo, gravi difficoltà si presentano all'indagatore. Ammettere valida la legge di Stokes, che importa la proporzionalità inversa alla viscosità vuol dire ammettere che gli joni abbiano forma sferica e che le loro dimensioni siano sempre comprese entro limiti tali da poter ritenere che la resistenza all'avanzamento sia semplicemente dovuta alla viscosità ([29]).

Le verifiche di Johnston conducono alla determinazione di alcuni valori di m. ed in particolare per il Cl^--jone si ha m = 0,88 ([30])

L'indagine è stata però estesa a pochi joni tra cui non compare il Co^{++} e però me ne sono particolarmente occupato in questa nota.

La deduzione della legge di dipendenza tra le Λ e φ fatta nel modo suaccennato, implica anche l'ipotesi che al variare della temperatura non si abbiano altre variazioni sensibili oltre la viscosità; ma è da considerare invece che se idratazione di joni esiste, questa deve diminuire al crescere della temperatura e però per questo verso le mobilità degli ioni dovrebbero aumentare. In altri termini i valori di $\frac{\Lambda}{\varphi}$ dovrebbero o rimanere costanti, ovvero crescere al crescere della temperatura: essi viceversa decrescono per tutti gli joni ed in modo notevole per gli ioni OH^- e H^+ ([31]).

Poichè è difficile ammettere un aumento della idratazione al crescere della temperatura, occorre dedurne come conseguenza che la legge di Stokes non è valida se non in prima approssimazione.

Volendo perciò compiere una indagine accurata ed estesa occorre riprendere in esame l'intiero problema ed eseguire misure di conduttività e viscosità, in parallelo, delle varie soluzioni.

In questa prima nota espongo i risultati ottenuti con il cloruro di cobalto ed in una successiva ne riporterò altri relativi al cloruro di bario che ho preso come elettrolita ternario-tipo, in quanto il suo comportamento è sufficientemente regolare e discuterò alcuni risultati con soluzioni dei due sali. Successivamente esporrò i risultati che vado raccogliendo per gli altri cloruri nelle loro soluzioni da soli ed insieme a cloruro di cobalto.

([29]) Stoke's Mathematical and Physical papers, **3**, 59. - *Arnold*, Phyl. Mag., **22**, 755 (1911). ([30]) Loc. cit., 1016. ([31]) Vedasi ancora: *Kraus* (The proprieties of electrical conducting systems. 1922. cap. V, e specialmente il grafico a pag. 124.

Metodo sperimentale

Per le misure di conduttività mi sono attenuto scrupolosamente alle prescrizioni della scuola americana. Ho adoperato come sorgente l'oscillatore di Vreeland [32] e come dispositivo di misure mi sono servito di un ponte a filo di Leeds e Northrup accuratamente calibrato. Le cellule elettrolitiche erano quelle di Washburn per le grandi e le medie conducibilità [33]: in parallelo con le resistenze ho sempre inserito un condensatore di capacità variabile per tener conto della capacità della cellula. Questa era immersa, volta a volta, in termostati ad acqua la cui temperatura si manteneva costante nei limiti di pochi centesimi di grado durante ogni misura.

Tutti i valori risultano dalla media di 3 dati concordanti.

Per le misure di viscosità mi sono avvalso del viscosimetro Scarpa [34] che risulta particolarmente adatto per questo genere di ricerche e permette di ottenere valori molto esatti: ho scelto, volta a volta, le pipette col capillare adatto per la realizzazione del regime di Poiseille ed ho sempre tenuto conto del termine correttivo di Hagenbach. I valori riportati risultano dalle medie corrispondenti a tre misure concordanti.

L'acqua di conduttività è stata preparata col solito metodo della doppia distillazione, ridistillata nell'apparecchio di quarzo di Kendal [35] e liberata da CO_2 trattandola e conservandola in conformità delle prescrizioni di Paul [36].

Determinazione della mobilità dello ione Co^{++} a varie temperature.

Per il calcolo delle conduttività equivalenti limiti mi sono avvalso del metodo di Noyes [37] ammettendo cioè valida alle piccole concentrazioni la relazione:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + (C\Lambda)^{n-1}$$

([32]) Am. Chem. Soc., **38**, 2393 (1916). ([33]) Am. Chem., **38, 2431** (1916). ([34]) Atti R. Istituto Incoraggiamento Napoli, **61**, 207 (1909). ([35]) Am. Chem. Soc., **37**, 24[illegible] (1916). ([36]) Zeit. Elektr., **20**, 179 (1920). ([37]) Carnegie Institution, publication **63**, (Washington 1907), sez. **17** pag. 50.

Ho perciò eseguito una serie di misure con tre soluzioni di $CoCl_2$ le cui concentrazioni equivalenti erano 0,2507 ; 0,02507 ; 0,002507, ed ho praticato sempre la correzione per la conduttività dell'acqua.

I valori di $\varkappa$ e di Λ ottenuti direttamente sono riuniti nella seguente tabella.

TABELLA 1.

C	t	$\varkappa$	Λ
0,2507	13°4	0,01768	0,0705
	34°5	0,02564	0,1058
	45°6	0,03142	0,1252
	59°0	0,03676	0,1465
0,02507	12°7	0,002256	0,0899
	34°4	0.003421	0,1364
	45°5	0,004027	0,1606
	59°4	0,004871	0,1955
0,002507	13°2	0,0002647	0,1056
	34°4	0.0004158	0,1656
	54°5	0.0004996	0,1903
	59°0	0,0006005	0,2395

Da questi dati, per mezzo di interpolazioni grafiche, ho dedotto i valori delle Λ alle temperature di 10°, 20°, 30°, 40°, 50° e 60°, e di questi mi sono servito per ricercare per tentativi il valore di n che permette di rapperesentare $\frac{1}{\Lambda}$ ad una data temperatura in funzione di $(C\Lambda)^{n-1}$ a mezzo di una retta. Le ordinate corrispondenti all'ascissa zero forniscono i valori di $\frac{1}{\Lambda_0}$ e quindi quelli della conduttività equivalente limite.

I valori così ottenuti figurano nella tabella seguente. In essa nella terza colonna si hanno i valori di Λ_{Cl^-} ottenuti per interpolazione dai dati di Johnston e nella quarta quelli di $\Lambda_{{}^1/_2 Co^{++}}$ dedotti per differenza. Nell'ultima colonna figurano infine i valori dei rapporti tra le mobilità del cobaltoione e le fluidità φ a varie temperature, calcolate avvalendosi dei valori della viscosità dell'acqua trovati da Thorpe e Rodgers [38].

[38] Trans. Royal Soc., London, 448 (1894).

TABELLA 2 (*).

t^0	Λ	Λ_{Cl^-}	$\Lambda_{1/2 Co^{++}}$	φ	$\frac{\Lambda}{\varphi}$
10°	102,0	56,0	46	77	0,597
20°	143,0	70,0	73	100	0,730
30°	184,0	82,0	102	125	0,816
40°	224,0	100,0	124	152	0,822
50°	260,0	116,0	144	182,5	0,789
60°	289,0	134,0	155	213,5	0,727

Se si paragonano questi valori con quelli di Johnston si è colpiti subito da un fatto. Nella tabella di questo Autore, invero non troppo estesa, tutti i valori di $\frac{\Lambda}{\varphi}$ decrescono al crescere della temperatura e solo per $\frac{1}{2}$ Ca^{++} ed $\frac{1}{3}$ La^{+++} si ha un lento e regolare aumento. Nel nostro caso invece $\frac{\Lambda}{\varphi}$ aumenta sensibilmente fino a 30° circa e poi comincia a decrescere regolarmente,

Per quanto non sia lecito trarre facilmente deduzioni da pochi dati, pure si sarebbe indotti a pensare che in generale, la legge di dipendenza tra Λ e φ debba essere tale che i rapporti $\frac{\Lambda}{\varphi}$ decrescano regolarmente al crescere di φ (e quindi di t^0): nel caso del cobalto il fènomeno sarebbe in sul principio maschesato da un indipendente aumento di Λ dovuto alla disidratazione. Il sovrapporsi delle due leggi di variazione poterebbe alla presenza di un massimo di $\frac{\Lambda}{\varphi}$ attorno ai 40°, mentre è noto che la disidratazione si completa tra 40° e 50° (39).

Ad ogni modo occorrerà procurarsi valori di Λ a temperature più elevate prima di trarre una conclusione sicura.

(*) I valori di Λ riferiti in queta tabella sono mille volte maggiori di quelli riportati nelle tabelle precedenti per renderli paragonabili a quelli di Kohlrausch e Holborn che esprimono le concentrazioni in grammi equivalenti per cmc.

(39) Veggasi ad esempio i dati di solubilità di Etard (loc. cit.).

Conduttività e viscosità delle soluzioni di $CoCl_2$.

Ho adoperato nove soluzioni contenenti rispettivamente 0,2507; 0,5015; 0,7523; 1,2538; 1,5016; 1,7553; 2,0061; 2,5097; e 7,6310 grammi equivalenti per litro ed ho eseguito le misure a quattro temperature distinte. Per ogni singola soluzione ho quindi ottenuto i valori di $\varkappa$ e di η e ne ho dedotti quelli di Λ, nonchè le viscosità relative all'acqua a 18° $\left(\frac{\eta}{\eta'_{18^0}}\right)$ e le conduttività equivalenti corrette rispetto alla viscosità $\left(\frac{\Lambda\eta}{\eta'_{18^0}}\right)$ nella ipotesi della validità della legge di Stokes.

Le seguenti tabelle 3 e 4 racchiudono tutti i valori sperimentali ottenuti direttamente.

TABELLA 3.

c_1	t^0	η	η/η'_{18^0}
0,251	13°.1	0,01278	1,21761
	34°.2	0,00821	0,78269
	45°.7	0,00662	0,63070
	59°.	0,00516	0,49214
0,501	13°.5	0,01306	1,24370
	34°.2	0,00853	0,81278
	45°.6	0,00692	0,65975
	59°.	0,00540	0.51428
0,752	13°.5	0.01346	1,28227
	34°.3	0,00881	0,83954
	45°.1	0,00725	0,69128
	59°.	0,00570	0,54300
1,254	13°.3	0.01476	1,40569
	34°.1	0,00951	0.90649
	45°.8	0,00766	0,73022
	59°.	0,00610	0,58176
1,501	13°.4	0,01515	1,49892
	34°.2	0,00975	0,92925
	45°.7	0.00796	0,75845
	59°.	0,00636	0,60642
1,755	13°.3	0,01574	1,49892
	34°.2	0,01004	0.95639
	45°.7	0,00819	0,78079
	59°.	0,00654	0,62318
2,006	13°.7	0,01648	1,56429
	34°.	0,01014	0,99391
	45°.7	0 00850	0 80978
	59°.	0,00675	0,64775
2,507	13°.3	0,01835	1,74823
	34°.6	0,01138	1,08438
	45°.7	0.00941	0.89611
	59°.	0.00748	0,71241
7,631	13°.2	(0,05983)	(5,69761)
	34°.4	0,03303	3,14544
	45°.7	0,02548	2,42684
	59.°	0,01911	1,81981

TABELLA 4.

c_1	t^0	$\varkappa$	Λ	η/η'_{18°	$\Lambda\eta/\eta'_{18^\circ}$
0,251	13°.4	0,01768	0,0705	1,2080	0.0851
	34°.5	0,02654	0 1058	0,7790	0.0824
	45°.6	0,03142	0,1252	0,6325	0.0792
	59°.	0,03676	0,1465	0,4921	0.0721
0,501	13°.4	0,03218	0,0641	1,2450	0.0798
	34°.5	0,04775	0,0952	0,8085	0.0769
	45°.6	0,05673	0,1124	0,6597	0,0741
	59°.1	0,06628	0.1321	0,5143	0.0679
0,752	13°.9	0,04553	0,0605	1,2715	0,0769
	34°.6	0,06670	0,0886	0,8350	0.0740
	45°.8	0,07831	0,1040	0,6848	0,0712
	59°.	0,09095	0,1209	0,5430	0.0657
1,254	14°.	0,06769	0,0539	1,3900	0.0749
	34°.5	0,09823	0,0783	0,8990	0.0701
	45°.7	0,11520	0.0918	0,7330	0,0673
	59°.	0,13150	0,1072	0,5810	0.0623
1,504	14°.	0,07696	0.0511	1,4240	0,0727
	34°.5	0.11162	0,0742	0,9245	0.0686
	45°.9	0,12080	0,0869	0,7584	0.0659
	59°.	0,15240	0.1012	0,6064	0,0613
1,755	14°.	0,08521	0.0485	1.4765	0.0716
	34°.6	0.12305	0.0701	0,9430	0.0661
	45°.9	9,14395	0.0820	0,7780	0.0638
	59°.	0,16792	0,0956	0,6231	0,0595
2,006	14°.	0.09230	0.0460	1,5500	0.0713
	34°.5	0,13337	0.0665	0,9850	0.0655
	45°.8	0,15598	0.0777	0,8090	0.0628
	59°.	0.18132	0,0901	0,6467	0.0584
2,507	14°.	0,10382	0.0414	1.7230	0.0712
	34°.5	0,14965	0,0596	1,0870	0.0648
	45°.8	0,17176	0,0697	0,8930	0.0622
	59°.	0.20374	0.0812	0,7124	0,0578
7,631	13°.4	(0.08561)	(0,0112)	5.6920	0.0637
	34°.4	0,13265	0.0174	3,1454	0.0547
	45°.7	0.15899	0.0208	2,4268	0.0504
	59°.	0,19025	0,0249	1,8198	0.0455

Per dare un'idea dell'andamento del fenomeno ho tracciate le curve dei valori $\eta|_{\eta'_{18^0}}$ in funzione della temperatura e quelle dei valori $\Lambda \eta|_{\eta'_{18^0}}$ anche in funzione della temperatura (fig. 1 e 2).

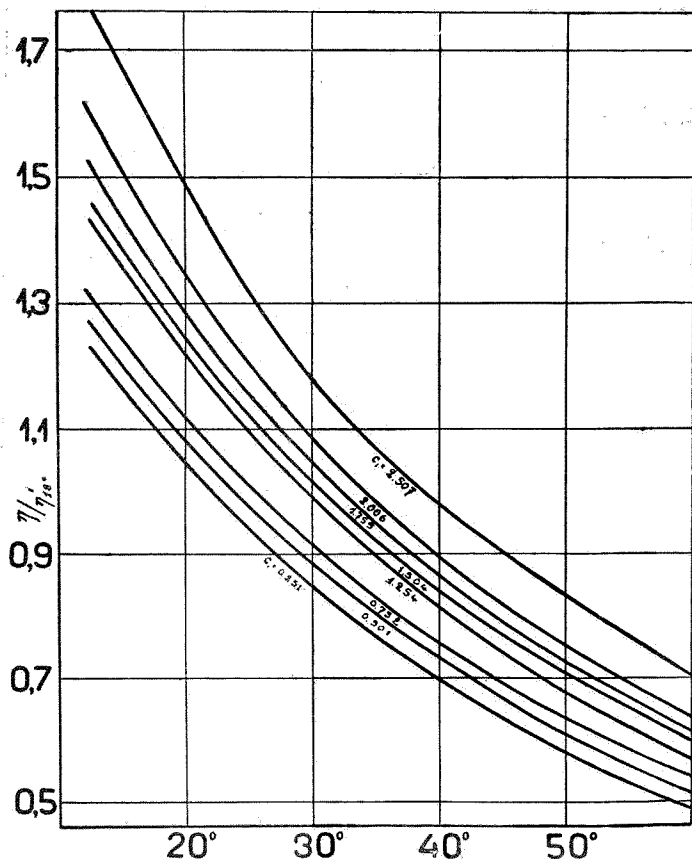



FIG. 1.

Da queste curve si possono dedurre quelle relative a temperature varianti di 10° in 10° e che esprimono gli stessi valori in funzione della concentrazione (fig. 3).

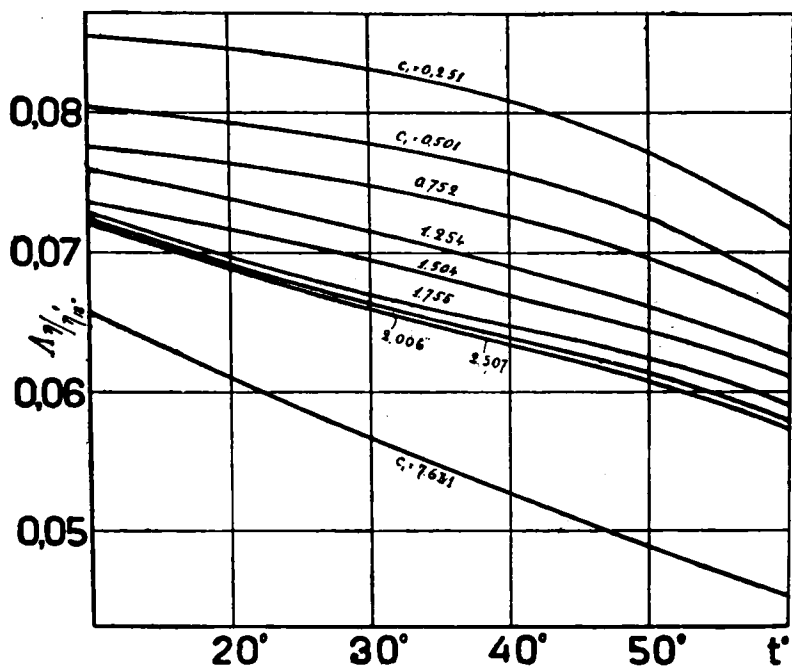



FIG. 2.

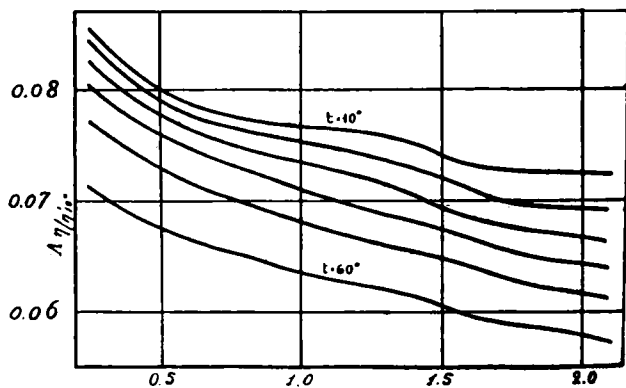



FIG. 3.

Si nota da questi dati che le conduttività equivalenti limiti decrescono col crescere della temperatura. Se non che, al contrario di quanto dovrebbe regolarmente avvenire, le curve rappresentative volgono la concavità all'asse delle ascisse nel caso delle concentrazioni più basse e vanno gradualmente riprendendo la forma normale al crescere della concentrazione, quando cioè il fenomeno della idratazione diventa meno importante.

Più chiaramente si può seguire il fenomeno sul diagramma della fig. 3 dove si vede che tutte le curve presentano un'inflessione, quasi che idealmente, risultassero dall'accoppiamento di due curve distinte. Qualora al decrescere della concentrazione non avvenisse l'idratazione, le conduttività equivalenti dovrebbero essere rappresentate dal prolungamento ideale senza inflessioni dell'ultimo tratto di curva: si ha viceversa un innalzamento brusco, dopo di che la curva riprende a crescere regolarmente. Il punto di inflessione si sposta verso le concentrazioni più elevate a misura che cresce la temperatura e contemporaneamente l'importanza del flesso diminuisce ed esso tende a scomparire: in modo che si può attendere un andamento normale della curva, alle temperature più elevate. Questo andamento è peculiare del sale qui esaminato e già per il $BaCl_2$, come vedremo, non si presenta affatto.

Discussione dei risultati.

Pur non potendo ancora affrontare la discussione completa del fenomeno, voglio qui fare alcune osservazioni.

Per passare alla determinazione del grado di dissociazione, corretto rispetto alla viscosità, occorrerebbe eseguire, ad ogni temperatura, i rapporti $\frac{\Lambda_c \eta_0}{\Lambda_0 \eta_0}$, oppure quelli $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)^m$ dando ad m il valore risultante dall'esperienza.

Ma vi sono molti motivi per ritenere che l'esistenza di un coefficiente m diverso dall'unità dipenda piuttosto dall'effetto complessivo della temperatura, (ad esempio idratazione degli ioni, libero cammino medio del solvente) [9] come è dimostrato — tra l'altro — dal fatto che esso varia da jone ad jone.

Se si vuole perciò indipendentemente seguire il fenomeno ed avere un indizio delle cause perturbatrici, conviene scegliere come punto di

[9] *Millikan.* Proc. Nat. Ac. Sc., 9, 67 (1923).

riferimento la conduttività equivalente limite ad una data temperatura e il corrispondente valore della viscosità dell'acqua. Ho perciò scelto la temperatura di 18° ed il corrispondente valore di Λ_0, dedotto per estrapolazione dai dati di Franke riportati da Kohlrausch ([41]) e per i quali si trova un valore di 134 in buon accordo con i valori da me trovati.

Avvalendomi di detto valore ho calcolato i gradi di dissociazione $\alpha = \frac{\Lambda_{0,t}\ \eta_{0,t}}{\Lambda_{0,18^\circ}\ \eta_{0,18^\circ}}$ ed ho paragonato questi valori con quelli che si otterrebbero in base alla formula di Ghosh ([42]).

Questo autore, nel caso di elettroliti ternari uni-bivalenti, deduce la seguente formula che esprime il grado di dissociazione in funzione della temperatura assoluta T e del volume V (espresso in cmc.) occupato dalla molecola-grammo:

$$\frac{6NE^2\sqrt[3]{2N}}{D\sqrt{3}\sqrt[3]{V}} = 3RT\ln\frac{1}{\alpha} \quad (1)$$

Sostituendo a V la concentrazione C espressa in molecole-grammo per litro, ai logaritmi naturali quelli volgari, e facendo le opportune riduzioni si ottiene:

$$\frac{6NE^2\sqrt[3]{2N}}{6{,}906\sqrt{3}\,R}\ \frac{1}{DT} = \frac{1}{\sqrt[3]{C}}\log\frac{1}{\alpha} \quad (2)$$

In queste formule:

N è il numero di Avogadro ($6{,}16 \times 10^{23}$ secondo Millikan)

E è la carica di uno jone monovalente ($4{,}7 \times 10^{-10}$ U. E. S.)

R la costante dei gas perfetti (mol-gr., cmc., barye) eguale a $8{,}3156 \times 10^7$ C. G. S.

D è la costante dielettrica del solvente alla temperatura che si considera.

Sostituendo i valori numerici si ottiene:

$$\frac{8800}{DT} = \frac{1}{\sqrt[3]{C}}\log\frac{1}{\alpha} \quad (3)$$

([41]) Leitvermögen der Elektrolyte, p. 116. ([42]) J. Chem. Soc., **113**, 449, 627, 707, 790 (1918).

Epperò in base a questa teoria l'espressione

$$\frac{1}{\sqrt[3]{C}} \log \frac{1}{\alpha}$$

dovrebbe essere costante ad una data temperatura. Ghosh ha fornito alcune verifiche della sua teoria per concentrazioni non troppo elevate ed in qualche caso per concentrazioni fino a $C = 0,5$ per elettroliti binari univalenti, applicando la correzione della viscosità.

Si può far vedere che, nel caso degli elettroliti binari univalenti, la costanza è sufficientemente bene verificata fino alle concentrazioni $C = 1$, avvalendosi dei dati molto precisi di Washburn ([43]). Naturalmente oscillazioni nel valore della costante se ne hanno. Cosi ad esempio la legge teorica in questo caso ci porta per la costante del primo membro della (3) ad un valore di 0,1487 per $t = 18^0$, mentre per KCl tra $C = 0$ e $C = 1$ si calcolano valori compresi tra un massimo di 0,1253 ed un minimo di 0,1063. Per $CsNO_3$ si va da un massimo di 0.1912 ad un minimo di 0,1666.

Se si pensa ora che la costante teorica è derivata in modo tutt'affatto indipendente servendosi dei valori di N, E, R, ottenuti per vie diversissime e *nella ipotesi che la costante dielettrica del solvente e della soluzione siano identiche,* si può dedurre che l'accordo è molto soddisfacente, almeno come prima approssimazione.

Nel caso, che ci interessa, degli elettroliti ternari uni-bivalenti la espressione che figura al primo membro della (3) può facilmente essere calcolata tenendo conto dei valori della D ottenuti da Drude ([44]), e da Coolidge ([45]), e della formula di interpolazione:

$$D = 88,2\ [1 - 0,00436\ (t - 18) + 0,0000117\ (t - 18)^2]$$

La tabella seguente racchiude i valori di D e di $\frac{8800}{DT}$ per le temperature da 10^0 a 60^0, che ci interesano:

([43]) J. Am. Chem. Soc., **33**, 1686 (1911). ([44]) Ann. de Phys., **59**, **61** (1896). ([45]) Ibid., **69**, **134** (1899).

t	D	TD	$\frac{8800}{DT}$
10°	91.2	25810	0,3409
20°	87,4	25610	0,3436
30°	83,7	25360	0,3470
40°	80,2	25100	0,3505
50°	76,9	24830	0,3544
60°	73.8	24570	0,3581

Riporto, a titolo di indicazione i valori che si ottengono dalle mie esperienze, per le temperature di 15°, 20° e 60°.

C_m	t = 10°		t = 20°		t = 60°	
	α	$C^{-\frac{1}{3}}\log {}^1/\alpha$	α	$C^{-\frac{1}{3}}\log {}^1/\alpha$	α	$C^{-\frac{1}{3}}\log {}^1/\alpha$
0,1253	0,636	0,393	0.630	0,401	0,533	0,546
0,2507	0,597	0,355	0,591	0.362	0,503	0,471
0,3761	0,576	0,332	0,568	0,340	0,486	0,434
0,6269	0,565	0,289	0,549	0,301	0,462	0,389
0.7522	0,547	0,288	0,534	0,299	0,454	0,377
0,8776	0.543	0,277	0,520	0,296	0,441	0,371
1,0030	0,541	0.267	0,518	0,286	0,433	0,363
1,2538	0,510	0,258	0,517	0,277	0,428	0,357

Dai dati delle colonne 3, 5 e 7 si vede che i valori di

$$\frac{1}{\sqrt[3]{C}} \log \frac{1}{\alpha}$$

sono dell'ordine di grandezza calcolato in base alla teoria e che se ne discostano in più alle più piccole concentrazioni ed in meno alle grandi. A misura che cresce la temperatura la concordanza tra il valore teorico e quello calcolato si verifica ad una concentrazione più alta.

I di valori $C^{-\frac{1}{3}} \log \frac{1}{\alpha}$ minori di quelli calcolati, si spiegano facilmente in quanto essi depongono solo apparentemente per valori di α maggiori di quelli calcolati, ma dipendono dal fatto che — al crescere

della concentrazione — diminuisce la idratazione degli ioni e, per conseguenza, la loro mobilità risulta maggiore di quella corrispondente alla diluizione infinita. Quindi la conduttività equivalente decresce meno rapidamente di quel che dovrebbe per la diminuzione di α.

Devo però fin d'ora segnalare che col $BaCl_2$ i valori che si ottengono sono molto più piccoli di quelli relativi al $CoCl_2$, e ciò potrebbe spiegarsi col fatto che nelle soluzioni di quest'ultimo sale il fenomeno della diminuzione di log $1/\alpha$ o, per essere più esatti log $\frac{\Lambda_{0\%}}{\Lambda_{0\%}}$ è in parte mascherato dalle diminuzioni di mobilità degli joni e di grado di dissociazione, dovute a formazione di joni complessi.

Potrebbe così rimanere spiegato in parte, perchè alle concentrazioni più piccole il $CoCl_2$ dà luogo ad un valore della costante maggiore del teorico.

Pur con tutte le cautele e limitazioni delle quali ho fatto cenno, si può dai dati precedenti desumere che il comportamento conduttometrico delle soluzioni di $CoCl_2$ è in relazione non solo con la ipotesi della idratazione, ma anche con quella della formazione di joni complessi.

Ma mi piace infine di far rilevare che, se si calcolano i numeri di trasporto dell'anione nel $CoCl_2$ in base al rapporto $\frac{\Lambda_{Cl}}{\Lambda_{Cl} + \Lambda_{1/2Co}}$ servendosi dei valori riportati alla tabella **2**, si hanno numeri decrescenti al crescere della temperatura: a 20° il valore di n così calcolato, per la diluizione infinita, è di 0.489.

Che n decresca al crescere della temperatura si capisce facilmente in base alla ipotesi della disidratazione dello jone Co^{++}; ma in conformità di detta ipotesi dovrebbe n decrescere anche al crescere della concentrazione, mentre Bein e Kochubei hanno trovato invece che aumenta, e questo fatto non può interpretarsi se non ammettendo l'ipotesi della formazione di joni complessi.

Kochubei ha trovato n = 0,69 in soluzioni al 15 % e già 0,64 in soluzioni al 2 %, Bein 0,596 in soluzioni al 0,2 % ed il mio valore 0,489 rappresenta il limite a diluizione infinita.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

MAZZETTI Carlo. — Studio sulle soluzioni di cloruro di cobalto. — Nota II. Soluzioni di cloruro di bario e di cloruro di bario e cloruro di cobalto.

In una precedente nota [1] mi sono occupato della determinazione della conduttività e della viscosità delle soluzioni di $CoCl_2$ e ne ho dedotto alcune considerazioni fondamentali per lo studio del comportamento di queste soluzioni. E' noto d'altronde che fenomeni analoghi a quelli che si hanno per variazioni di concentrazioni e di temperatura, si verificano per aggiunta di alcuni elettroliti con un jone in comune. o, per essere più esatti, per aggiunta di altri cloruri.

Jones ed i suoi collaboratori hanno studiato gli spettri di assorbimento, le variazioni del punto di congelamento e della conduttività delle soluzioni di $CoCl_2$ contenenti quantità variabili di $CaCl_2$ ed $AlCl_3$ mettendo, fra l'altro, in evidenza il fatto che le curve rappresentatrici della conduttività delle soluzioni in funzione della concentrazione dell'elettrolita aggiunto, quando resta costante quella del $CoCl_2$, presentano tutte un massimo bene distinto.

Basta però soffermarsi a considerare come varia la conduttività delle soluzioni di $CaCl_2$ ed $AlCl_3$ da soli, in funzione della concentrazione, per vedere che questo particolare comportamento è caratteristico del sale che si aggiunge.

D'altra parte — pur volendo seguire il metodo di calcolo di Jones che non è affatto al coperto da serie obiezioni — appare evidente la necessità di calcolare il grado di dissociazione dell'elettrolita in modo più conforme alla realtà di quanto non si possa in base alla vecchia ipotesi che ammette la costanza della mobilità degli joni.

A conseguire lo scopo ho già eseguito per le soluzioni di $CoCl_2$ numerose determinazioni a varie temperature e concentrazioni, in parallelo alle misure di viscosità.

Senza ritornare qui ad esporre una lunga serie di considerazioni, in buona parte già svolte nella precedente nota, rileverò come occorra procedere alla stessa maniera nello studio di ognuno degli elettroliti

(1) Questa Gazzetta.

Tutta una serie di determinazioni sono ora in corso e verranno gradualmente esposte e discusse. Intanto comincio in questa nota a discutere il caso del cloruro di bario.

Per tutto quanto riguarda i metodi sperimentali e la esposizione dei risultati, rimando il lettore alla mia nota precedente.

Soluzioni di cloruro di bario.

Ho adoperato cinque soluzioni contenenti 0,486 ; 0,972 ; 1,457 ; 1,943; 2,429 grammi equivalenti per litro. La tabella I racchiude i risultati delle misure viscosimetriche alla varie temperature ed i valori dei rapporti delle viscosità trovate a quelle dell'acqua a 18° C.

TABELLA I.

C_2	t°	η	$\eta/\eta'_{18°}$
0.486	13°.	0,01241	1,18171
	34°.4	0,00805	0,76660
	45°.7	0,00679	0,64670
	59°.	0,00554	0,52729
0.972	13°.	0,01294	1,23218
	34°.4	0,00838	0,79774
	45°.6	0,00697	0,66356
	59°.	0,00578	0,55052
1.457	13°.2	0,01351	1,28675
	34° 4	0.00882	0,83991
	45°.6	0.00733	0,69861
	59°.	0,00601	0,57214
1,943	13°.	0,01429	1,36169
	34°.4	0,00930	0,88621
	45°.7	0,00775	0,73870
	59°.	0,00639	0,60910
2,429	13°.2	0,01509	1,43749
	34°.4	0,00991	0,94411
	45°.7	0,00823	0,78422
	59°.	0,00670	0,63813

Nella tabella II sono riportati i dati di $\varkappa$, Λ e $\Lambda\frac{\eta}{\eta'_{18°}}$ ottenuti dalle misure.

TABELLA II.

C_2	t^0	$\varkappa$	Λ	η/η'_{18^0}	$\Lambda\eta/\eta'_{18^0}$
0,486	13°.2	0,03506	0.07216	1.1760	0,0848
	31°.4	0.05179	0,10660	0,7666	0.0847
	45°.5	0,06056	0.12466	0,6410	0,0802
	59°.	0,07134	0,14685	0,5273	0.0774
0,972	13°.2	0,06400	0.06587	1,2260	0.0807
	34°.4	0,09295	0,09566	0.7977	0,0763
	45°.4	0,10833	0.11149	0,6691	0,0746
	58°.6	0.12626	0,12994	0,5580	0,0718
1,457	13°.2	0,08895	0,06103	1,2867	0.0785
	34°.1	0,12794	0,08778	0,8410	0.0741
	45°.5	0,14949	0,10256	0,7000	0,0718
	58°.	0,17281	0,11857	0,5811	0,0689
1,943	13° 1	0,11011	0,05663	1.3580	0,0769
	34°.4	0,15819	0,08140	0,8861	0.0722
	45°.6	0,18384	0,09460	0,7390	0,0699
	59°.1	0,21372	0.10998	0.6081	0.0668
2.429	13° 5	0,12957	0.05331	1,4300	0,0763
	34°.5	0,18383	0.07568	0.9423	0,0713
	45°.6	0,21234	0.08741	0,7861	0.0687
	59°.1	0.24662	0,10153	0.6371	0,0647

I valori di η/η'_{18^0} e di $\Lambda\eta/\eta'_{18^0}$ sono graficamente rappresentati in funzione della temperatura nei diagrammi delle fig. 1 e 2.

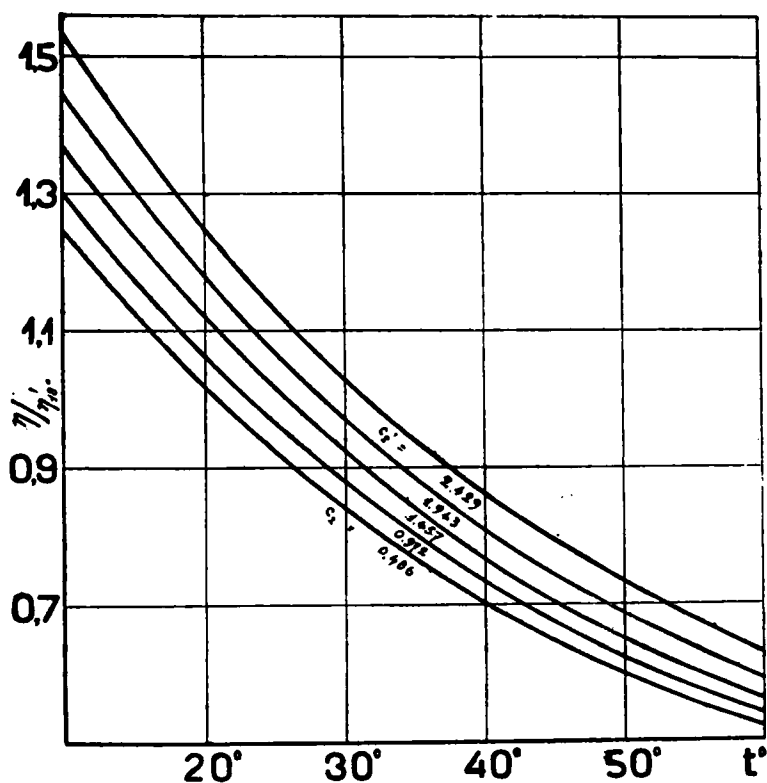



FIG. 1.

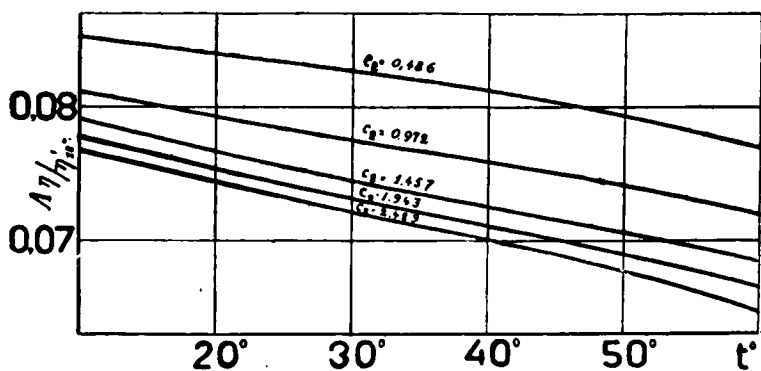



FIG. 2.

Da questi valori si deducono, per interpolazione grafica i valori di $\Lambda \eta|_{\eta'_{18^\circ}}$, in funzione della concentrazione e per le temperature di 10° 30°; 40°; 50°; 60°; detti valori sono raggruppati nella tabella III.

TABELLA III.

C	t = 10°	20°	30°	40°	50°	60°
0,486	0,0850	0,0836	0,0822	0,0808	0,0796	0,0783
0,972	0,0813	0,0794	0,0775	0,0756	0,0736	0,0714
1,457	0,0791	0,0770	0,0749	0.0738	0,0707	0,0684
1.943	0,0776	0,0753	0,0731	0,0708	0,0685	0,0663
2,429	0,0771	0,0747	0,0724	0,0700	0,0676	0,0652

Da questi dati si possono desumere le curve rappresentatrici delle variazioni di $\Lambda \eta|_{\eta'_{18^\circ}}$ in funzione delll a concentrazione ed alle varie temperature. Queste curve (fig. 3) mostrano un andamento perfettamente regolare a differenza di quanto avviene per il cloruro di cobalto.

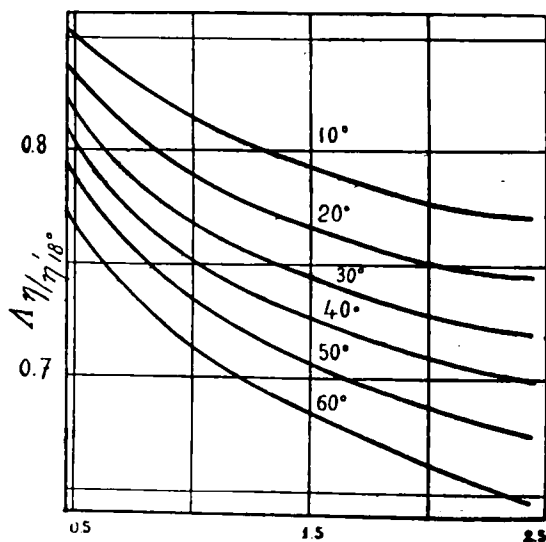



FIG. 3.

Se ora — procedendo alla solita maniera — calcoliamo i valori di α come rapporto tra $\Lambda\eta|\eta'_{18^0}$ ed il valore della conduttività equivalente limite a 18°, possiamo anche qui saggiare l'applicazione della formula di Ghosh, cioè paragonare i valori della espressione $C^{-\frac{1}{3}} \log. \frac{1}{\alpha}$ con quelli che figurano alla Tabella II della mia nota già citata.

La tabella IV racchiude i valori trovati per le sole temperature di 20° e di 50°, onde non moltiplicare molto le cifre. L'andamento è perfettamente uniforme anche negli altri casi. Il valore della conduttività equivalente limite per la temperatura di 18°, assunto per questi calcoli, è eguale a 124,3, come risulta dai dati riferiti da Noyes e Falk.

Le concentrazioni qui riferite alla prima colonna (C_m) sono espresse in molecole-grammo per litro.

Tabella IV.

C_m	t = 20°		t = 50°	
	α	$C^{-\frac{1}{3}} \log \frac{1}{\alpha}$	α	$C^{-\frac{1}{3}} \log \frac{1}{\alpha}$
0,243	0,672	0,256	0,640	0,310
0,486	0,638	0,248	0,592	0,289
0,728	0,619	0,231	0,568	0,272
0,872	0.605	0,228	0.551	0,271
1,214	0,600	0,203	0,543	0,248

Come si vede i valori della espressione $C^{-\frac{1}{3}} \log \frac{1}{\alpha}$ si tengono qui sempre al disotto del valore teorico che dovrebbe essere 0,3436 a 20° e 0,3544 a 50°, è da notare inoltre che l'accrescimento in funzione della temperatura è anche maggiore di quanto si potrebbe prevedere teoricamente. Ma anche qui vige l'incertezza sul valore della costante dielettrica, come ho già fatto rilevare altrove.

Per il cloruro di bario però, mentre si trovano valori più piccoli dei teorici, mai se ne trovano di più grandi. Quindi per queste soluzioni, mentre si può accettare come interpretazione delle divergenze, un fenomeno di idratazione che diminuisce al crescere della concentrazione, sembra che non debba in alcun caso parlarsi di altro fenomeno che venga a sovrapporsi a questo primo.

Soluzioni di cloruro di cobalto e di cloruro di bario.

Ho eseguito due serie di misure. Nella prima sono comprese quattro soluzioni contenenti ognuna 1,409 gr.-equiv. di $CoCl_2$ per litro e rispettivamente gr. 0.4852; 0,9705; 1,4568 e 1.9408 gr. equiv. di $BaCl_2$; nella seconda serie le quattro soluzioni contenevano tutte 2,6528 gr.-equiv. di $CoCl_2$ e rispettivamente 0,3876; 0,7758: 1,1636 e 1,5516 gr. equiv. di $BaCl_2$.

La tabella V racchiude i valori di $\frac{\eta}{\eta_{18^0}}$ alle varie temperature cui si è sperimentato per le soluzioni della prima serie; parimenti la tabella VI racchiude i valori $\varkappa$ e $\frac{\varkappa}{\eta'_{18^0}}$.

TABELLA V.

I

C_1 $CoCl_2$	C_2 $BaCl_2$	t^0	η	η/η'_{18}
1.409	0.485	13°.	0,01593	1,51720
		34°.4	0,00999	0,95154
		45°.6	0,00831	0,79126
		59°.	0,00670	0,63842
	0.971	13°.2	0,01689	1.60872
		34°.4	0,01061	1,01077
		45°.7	0 00875	0,83335
		59°.	0,00708	0,67479
	1.456	13°.4	0,01785	1,70023
		34° 4	0.01127	1,07348
		45°.7	0,00925	0,88116
		59°.	0,00746	0,71022
	1.941	13°.4	0.01912	1,82079
		34°.4	0.01214	1,15676
		45°.6	0,00992	0,94449
		59°.	0.00797	0,75908

TABELLA VI.

I

C_1 Co Cl_2	C_2 Ba Cl_2	t^0	$\varkappa$	η/η'_{18^0}	$\varkappa\, \eta/\eta'_{18^0}$
1.409	0.485	13°.2	0,09069	1,5052	0,13648
		34°.7	0,13324	0,9450	0,12590
		45°.3	0,15515	0,7951	0,12330
		58°.8	0,18201	0,6412	0,11666
	0.971	13.°4	0,10739	1,6021	0,17200
		34°.4	0,15615	1,0120	0,15801
		45°.6	0,18221	0,8339	0,15196
		59°.	0,21138	0,6750	0,14268
	1.456	13°.5	0,12043	1,6930	0,20421
		34°.	0,17323	1,0809	0,18720
		45°.5	0,20293	0,8841	0,17939
		59°.	0,23720	0,7100	0,16810
	1.941	13°.6	0,12913	1,8130	0,23410
		34°.4	0,18986	1,1569	0,21966
		45°.7	0,22114	0,9132	0,20851
		59°.	0,25754	0,7591	0,19540

Le tab. VII e VIII si riferiscono invece alle soluzioni della seconda serie.

TABELLA VII.

II

C_1 Co Cl_2	C_2 Ba Cl_2	t^0	η	η/η'_{18^0}
2.653	0.387	13°.1	0,01959	1,86631
		34°.4	0,01218	1,15990
		45°.9	0,01003	0,95572
		59°.	0,00804	0,76564
	0.776	13°.1	0,02058	1,96021
		34°.4	0,01281	1,22046
		45°.9	0,01039	0,99020
		59°.	0,00831	0,79183
	1.161	13°.1	0,02179	2,07582
		34°.5	0,01359	1,29136
		45°.9	0,01099	1,04695
		59°.	0,00880	0,83878
	1.552	13°.3	0,02308	2,19819
		34°.5	0,01428	1,35988
		45°.7	0,01160	1,10523
		58°.9	0,00920	0,87630

TABELLA VIII.

II

C_1 Co Cl_2	C_2 Ba Cl_2	t°	$\varkappa$	η/η'_{18°	$\varkappa\ \eta/\eta'_{18^\circ}$
2.653	0.387	13°.1	0,11396	1,8542	0.21130
		34°.4	0,16623	1,1591	0.19261
		45°.6	0,19341	0,9600	0.18560
		59°.	0,22625	0,7651	0.17330
	0.776	13°.4	0,12116	1,9480	0.23600
		34°.4	0,17656	1,2200	0.21540
		45°.6	0,20548	1,0061	0,20670
		59°.	0,24012	0,7920	0,19010
	1.164	13°.4	0,12668	2,0758	0,26300
		34°.2	0,18428	1,3010	0.23871
		45°.5	0,21555	1,0560	0.22760
		59°.	0,25159	0,8301	0,21080
	1.552	13°.4	0,12994	2,1960	0.28530
		34°.3	0,18870	1,3660	0.25771
		45°.5	0.22010	1,1120	0.24501
		58°.6	0,25655	0,8821	0,22620

A mezzo di interpolazioni grafiche si sono dedotti i valori di $\varkappa \frac{\eta}{\eta'_{18^\circ}}$ di 10° in 10° ed in funzione della concentrazione. Le curve rappresentative di $\varkappa \frac{\eta}{\eta'_{18^\circ}}$ per la prima serie (fig. 4) cioè per la più piccola concentrazione di $CoCl_2$ mostrano un andamento quasi rettilineo, deviando verso valori più piccoli per i valori più elevati della concentrazione del cloruro di bario.

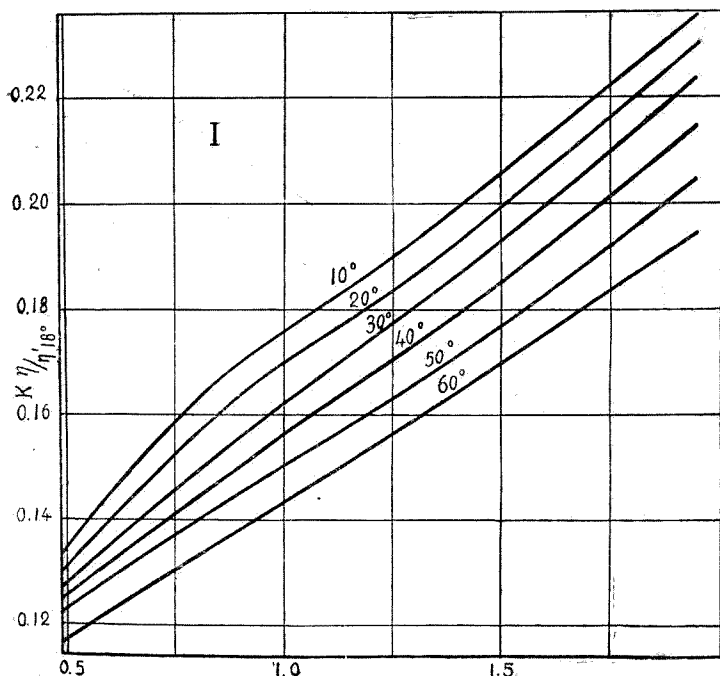



FIG. 4.

Viceversa la deviazione è molto più sentita e si verifica già per più piccole concentrazioni di $BaCl_2$ nelle curve relative ai valori della seconda serie (fig. 5).

L'andamento dovrebbe invece essere rettilineo, od almeno si può dimostrare che è tale in molti casi, sempre quando si operi sui valori di $\varkappa$ corretti per la viscosità, e d'altra paste l'unica influenza prevedibile da parte del $BaCl_2$ sulla disidratazione degli joni Co^{++} dovrebbe essere nel senso di aumentare le conduttività della soluzione complessiva in quanto aumenterebbe la conduttività parziale del $CoCl_2$ per l'accresciuta velocità degli joni disidratati.

Poichè si ha qui una diminuzione e questa è più sensibile nel caso delle soluzioni più concentrate in $CoCl_2$, deve dedursi che si ha formazione di joni complessi, e che l'andamento rilevato corrisponde a quanto

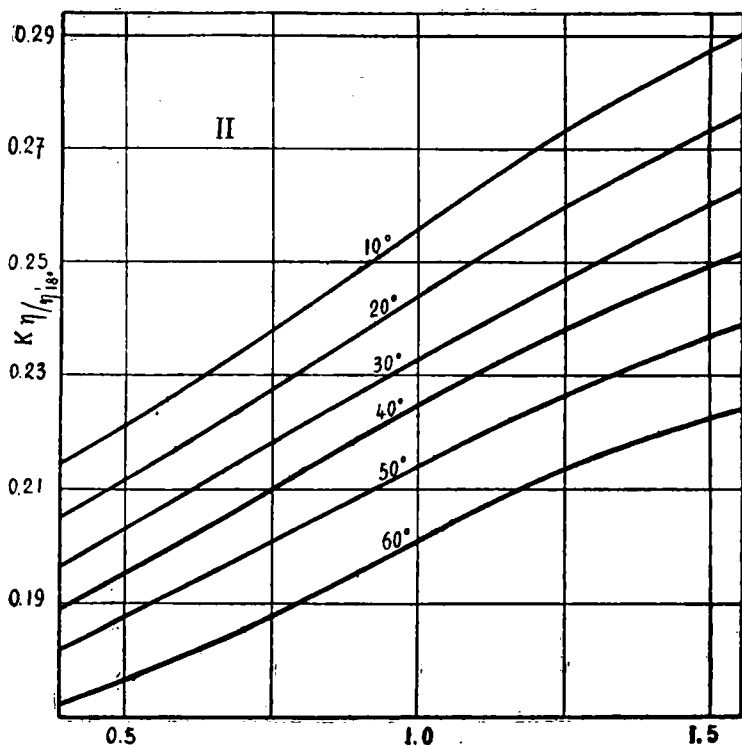



FIG. 5.

è lecito prevedere, almeno qualitativamente, in base alla legge dell'azione di massa.

Va notato infine che la deviazione constatata è tanto meno sensibile quanto più elevata è la temperatura, come si vede chiaramente dalle curve della fig. 5 ed anche questo andamento è conforme all'ipotesi esplicativa accettata.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

SBORGI U. e BOVALINI E. — Studio della doppia decomposizione $(NH_4)_2B_4O_7 + Na_2SO_4 \rightleftarrows Na_2B_4O_7 + (NH_4)_2SO_4$ in soluzione acquosa.

PARTE V.

Ricerche di solubilità dalle temperature crioidratiche all'inizio dell'intervallo del sale doppio.

Colle ricerche termometriche descritte nella parte IV di questo lavoro ([1]) fu stabilito che al disotto del punto *l* del diagramma della fig. 8 colà riportata, è stabile la coppia BS—SA.

Il sale doppio $Na_2SO_4.4H_2O$ in presenza di borace si origina un po' sotto a -16^0 (punto *m* del diagramma), mentre in assenza di borace. si forma a -16^0 ([2]).

Nel punto *l* si inizia l'intervallo del sale doppio.

Cosicchè, al disotto di *l*, si hanno da considerare quattro curve monovarianti:

quella che si origina in *l* e scende fino alla temperatura crioidratica, lungo la quale coesistono come corpi di fondo BS.10—SA—BA4, (per le considerazioni che svolgeremo dopo non è da escludere che questa curva si spezzi in due, verso $-19^0.90$);

quella che va da *l* ad *m*, nella quale si hanno come corpi di fondo SD.4—SA—BS.10;

quella che, provenendo da temperature più elevate, termina in *m* e nella quale si hanno per corpi di fondo SS.10—SD4—BS.10. Al disotto di *m* si origina poi la curva BS.10—SA—SS.10 e questa va fino alla temperatura crioidratica.

Le temperature dei due crioidrati quaternari non furono allora determinate: dicemmo poi come non avessimo nessun resultato decisivo per la determinazione del punto *m* (che però non doveva trovarsi molto distante da -16^0).

([1]) Questa Gazzetta, **54**, 1, 322. A pag. 338 rigo **6** di quella Nota, invece di « borace pentaidrato » è da porre « BA.4 » (V. diagramma pag. 337). ([2]) *Dawson*, Chem. Soc. **113**, 675 (1918). Confr. anche la nota suindicata.

Abbiamo ora stabilito termometricamente questi vari punti che completano lo schema politermico nella zona delle basse temperature, ricorrendo a vari artifici e principalmente a quello di partire da miscele di sali che non potessero reagire tra loro per la doppia decomposizione, di portare queste miscele a temperatura molto bassa, cioè in vicinanza della temperatura di trasformazione (già approssimativamente nota per ricerche preliminari), di aggiungere allora il sale mancante previamente raffreddato.

Con questo metodo abbiamo ottenuto risultati ben netti, e concordanti dentro pochi centesimi di grado. Se invece si mescolavano fino dall'inizio tutti i sali (se, per esempio, al sale doppio e al solfato ammonico si aggiungeva a temperatura ambiente il borace), non si riusciva ad avere chiaramente nessuna sosta nel raffreddamento: evidentemente a temperatura ambiente la doppia decomposizione era molto spinta; e poi, a bassa temperatura, la velocità di trasformazione era troppo piccola perchè il sistema si rimettesse in equilibrio con sufficiente rapidità.

Adoprammo un Dewar nel quale introducevamo la miscela frigorifera circondante il tubo a doppia parete (con alcool nell'intercapedine): e ci servimmo di un termometro di Beckmann.

Ritenemmo necessario di graduare il Beckmann in modo da riportare tutti questi dati a un punto di riferimento unico, perchè nelle determinazioni precedenti ci si era partiti da crioidrati binari appropriati, per i quali però nella letteratura si hanno dati che variano dentro alcuni decimi di grado. Ci riferimmo dunque al crioidrato binario del solfato ammonico, adottando il valore —19°05. Con questo punto di riferimento si trova per la trasformazione di S.D.4 in SS.10 e SA, la temperatura di —16°, in perfetta concordanza col valore trovato dal Dawson. Ripetemmo, con questo punto di riferimento, anche la determinazione termometrica del punto *l* (inizio dell'intervallo del sale doppio) e constatammo che esso si trova a —11°.02. Il valore già dato di —11°.30 (v. P. IV) fu trovato riferendoci al crioidrato del KBr (—11°2): ripetendo l'esperienza con questo stesso punto di partenza abbiamo trovato ora —11°.18 e questo è dovuto al metodo ora adottato e sopra descritto che dà resultati più netti. Il valore che adottiamo è però —11°.02 per riportare tutti i dati al punto di riferimento unico che abbiamo detto e che è da ritenersi preciso, mentre per altri crioidrati, compreso quello del KBr, si hanno valori diversi a seconda degli esperimentatori. Una riprova della precisione di questo punto di partenza è la concordanza che così si trova col valore dato da Dawson per la decomposizione del sale doppio (—16°) e anche con altri valori determinati da Dawson (v. Tabella I).

Riportiamo nei diagrammi seguenti una curva di raffreddamento per ciascuno dei punti sopra indicati.

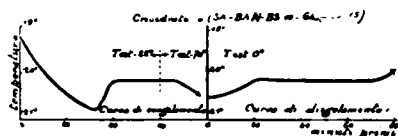



FIG. 1.

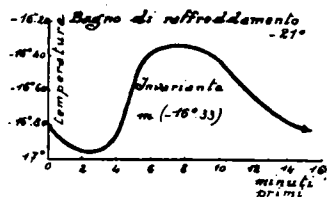



FIG. 3.

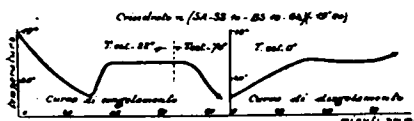



FIG. 2.

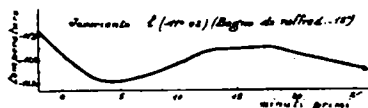



FIG. 4.

Determinazioni di solubilità.

Il metodo analitico seguito in tutte le ricerche che stiamo per descrivere in questa e nelle prossime note fu il seguente.

Nel campione di soluzione, preso nel modo che dopo diremo, si determinava prima di tutto l'alcalinità con acido cloridrico titolato e metilorange.

Quindi si portava a volume e su parti aliquote opportunamente scelte si determinava, in una, l'acido solforico per pesata, in un'altra l'ammoniaca distillando con soda e titolando nel distillato coi metodi consueti.

Nel residuo della distillazione, dopo neutralizzato con acido in presenza di metilorange e cacciata la CO_2, si titolava l'acido borico con soda in presenza di mannite e fenolftaleina. Il Na si aveva per differenza.

Non credemmo necessario di ricorrere a una determinazione diretta di Na. Questa determinazione, che avrebbe implicato un grande dispendio di tempo per i numerosi campioni di soluzioni che si dovevano esaminare attraverso tutto il diagramma, non ci avrebbe portato a un'esattezza di resultati apprezzabilmente maggiore.

Infatti gli inconvenienti che si presentavano nello studio di questo sistema erano principalmente due. Il primo, che interveniva a temperature un po' alte era la perdita di ammoniaca connessa coll'idrolisi. Qui la determinazione diretta del sodio, una volta nota la somma degli anioni avrebbe potuto darci un modo di correzione, ma sarebbe stata una correzione analitica, che non avrebbe annullato il fatto ben più importante che in realtà il sistema raggiungeva l'equilibrio dopo perduta una certa quantità della base volatile. L'altro inconveniente, previsto solo in parte, era questo: che la determinazione dell'acido borico fatta in base all'alcalinità non coincideva mai con quella fatta inrettamente con soda in presenza di mannite e fenolftaleina; la prima dava sempre valori più bassi. Che questo accadesse a temperature alte, là dove si aveva perdita di ammoniaca, era facilmente prevedibile: non così a temperature alle quali praticamente questa perdita era trascurabile. Si constatava che la differenza era invece grande (in $^0/_0$) a temperature basse: diveniva molto piccola da circa 15° in su: si rifaceva relativamente elevata dopo 30-35°. Come valori assoluti questa perdita, specialmente a temperature basse, dove si avevano piccolissime concentrazioni in acido borico, era trascurabile agli effetti, per noi importanti, di stabilire la somma degli equivalenti degli anioni; infatti si aveva una quantità così elevata di SO_4'' che le differenze in B_4O_7'' non alteravano apprezzabilmente quella somma, dalla quale, conosciuto il numero degli equivalenti di $NH_4^{\cdot}$, si risaliva per differenza al numero di equiva di $Na^{\cdot}$. Dobbiamo notare che quella discrepanza nel valore ottenuto per l'acido borico dall'alcalinità e dalla titolazione diretta non si era notata mai, se non in piccolissima misura, nei sistemi ternari (per es. nel sistema borato ammonico, solfato ammonico, acqua), a temperatura bassa (a temperatura alta naturalmente, sì, là dove si avevano perdite di ammoniaca): essa interviene dunque quando si ha, accanto ai solfati, la simultanea presenza di borato sodico e di borato ammonico: e la cosa merita uno studio diretto.

Per noi, agli scopi delle presenti ricerche, era necessario vedere fino a qual punto questi inconvenienti influissero sui risultati che dovevano servirci a stabilire la composizione dei vari punti del nostro diagramma e quindi l'andamento delle curve isotermiche e politermiche. Ora constatammo ben presto che a temperature basse e medie, cioè fino a circa 30°-35°, i risultati non erano influenzati in modo apprezzabile qualunque fosse il modo col quale operassimo. La riprova di questo l'avemmo, tra l'altro, dal fatto che ripetendo per uno stesso punto varie determinazioni, sia prendendo due campioni di soluzione da una stessa carica, a intervalli diversi di tempo, sia prendendo un campione

da due cariche diverse per uno stesso punto, ottenemmo resultati concordanti, e questo ci riconfermava dunque anche che la determinazione diretta del Na era superflua.

Dopo 30°-35° occorreva operare con certe precauzioni e specialmente prendere un campione solo, dopo aver tenuto il recipiente ben chiuso in termostato per un tempo conveniente, in modo che non vi fossero perdite troppo diverse di ammoniaca tra un campione e un altro. Per avere la conferma di uno stesso punto si dovevano dunque qui fare diverse cariche di ciascuna delle quali si prendeva un solo campione. Ma su questo torneremo quando descriveremo le esperienze eseguite a temperatura elevata.

* * *

Per accertarci della presenza dei corpi di fondo in equilibrio colle varie soluzioni ci servimmo del metodo altrove descritto ([3]): partivamo cioè da quantità pesate di sali e di acqua e, dopo raggiunto l'equilibrio e determinati gli equivalenti degli anioni e dei cationi trovati in soluzione per 1000 molecole di acqua, li sottraevamo da quelli presenti nel miscuglio di partenza. Vedevamo così se rimanevano, dei vari anioni e cationi, quantità tali che potessero aggrupparsi nei tre (o quattro) sali spettanti al punto studiato. Le quantità di sali pesate per comporre il miscuglio di partenza, erano in generale anche calcolate: conoscendo cioè da esperienze preliminari o dall'andamento stesso delle curve del diagramma politermico, a mano a mano che esso veniva costruito, la probabile composizione della soluzione ed i corpi di fondo nel punto considerato, si calcolava e si preparava il miscuglio più appropriato. Ci accertammo di aver raggiunto l'equilibrio ripetendo varie esperienze con miscugli diversi di partenza per uno stesso invariante.

Il metodo sopra descritto di controllo dei corpi di fondo è incondizionatamente applicabile quando si abbiano soltanto sali anidri: quando, come nel caso nostro, si abbian sali idrati, è facile vedere come possa darsi il caso che il calcolo indichi l'assenza di un sale, mentre il sale, in piccola quantità, è presente nel corpo di fondo: ma non può darsi il caso inverso che, cioè, una volta che il calcolo ci assicuri della presenza del sale, il sale non vi sia: e questo naturalmente era sufficiente per noi: poteva infatti solo portarci alla ripetizione di qualche esperienza quando ci si fosse trovati nel primo caso, ripeti-

([3]) Questa Gazzetta, **51**, 2. 1.

zione cho era poi anche un controllo, perchè la composizione delle soluzione satura doveva trovarsi identica nei due casi.

Determinammo di regola solo gli invarianti, relativi ed assoluti, cioè la composizione delle soluzioni in equilibrio con tre sali a temperatura prescelta (invarianti relativi) e la composizione delle soluzioni in equilibrio con quattro sali o tre sali e ghiaccio (invarianti assoluti).

In base a questi dati sono costruiti i diagrammi isotermici: per la costruzione ci serviamo del modo di rappresentazione di Löwenherz. e riportiamo qui solo le proiezioni orizzontali.

* * *

L'apparecchio di cui ci servimmo per eseguire le determinazioni di solubilità era quello della fig. 5: una provetta alta cm. 11 e del diametro di cm. 4,5 portava un tappo a tre fori: per i due laterali passavano i tubi (a e b) muniti di un filtro di tela fitta, che si tenevano in alto come è indicato in a, durante il tempo di agitazione in termostato, e si abbassavano poi al momento di estrarre il campione: per estrarre il quale, abbassato il tubetto, si innestava nel tubetto di gomma posto in alto (vedi b) una pipetta due volte ricurva attraverso la quale si faceva aspirazione: coi due tubetti si potevano prendere due campioni a intervalli diversi di tempo. Per il foro centrale passava un agitatore a elica con chiusura a mercurio, quale è indicata in figura. L'agitatore portava in alto una puleggia e veniva mosso rapidamente. La chiusura a mercurio fu prescelta per evitare la perdita di ammoniaca, specialmente a temperature elevate. I dispositivi termostatici erano quelli consueti, già descritti in note precedenti: per le temperature molto basse delle esperienze che descriviamo appunto in questa Nota, diremo tra breve i metodi adoprati.

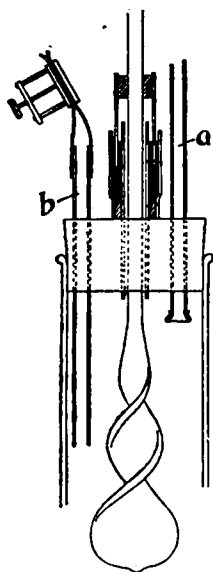



FIG. 5.

CRIOIDRATI. — Per il crioidrato ternario SA—SS.10—Ghiaccio, Dawson trovò la temperatura $-19°.5$ e la composizione indicata nella seguente tabella I. Noi per ricontrollare il punto di riferimento termometrico adottato nella graduazione del Beckmann, rideterminammo questo punto e trovammo $-19°,46$.

Il crioidrato quaternario corrispondente (SA—SS.10—BS.10-Ghiaccio) fu da noi determinato sempre collo stesso punto di riferimento e fu trovato alla temperatura di -19°,60: la composizione è quella della tabella I (*n*).

Si doveva ora determinare il crioidrato quaternario *o*. E qui constatammo diversi fatti che ci condussero anche alla rideterminazione del crioidrato ternario SA—BA.4-Ghiaccio. La temperatura di questo crioidrato era stata da noi trovata a -19°,90 (Parte II) [1]. Aggiungendo Borato sodico in modo da avere il crioidrato quaternario, si trovò come temperatura crioidratica -20°,15, il che poteva stare assai bene in relazione colla temperatura suddetta del crioidrato ternario. Ma i valori delle solubilità che trovammo per il crioidrato quaternario non stavano altrettanto bene in relazione con quelli già trovati per il ternario. Ripetendo alcune esperienze per quest'ultimo constatammo ora che se il sottoraffreddamento era forte e relativamente rapido si aveva la sosta prima constatata a circa -19°,9 (col solito punto di riferimento si trovò -19°,86): se si operava evitando un forte sottoraffreddamento la sosta era invece a -19°,34.

Presi vari campioni in questo punto, si trovò la composizione indicata nella Tabella I. Invece per i campioni presi a -19°,9 si avevano valori molto oscillanti; concordavano solo quelli ottenuti sottoraffreddamento press'a poco colla stessa velocità e fino allo stesso punto.

Una sosta consimile la ritrovammo talvolta nella determinazione del crioidrato quaternario *o*, vale a dire che, sottoraffreddando si aveva una risalita della temperatura fino a -19°,97 con una stasi di molti minuti: sottoraffreddando ancora, la nuova sosta, lunghissima, era a -20°15. Si osservi che nel sistema ternario la sosta era a -19,9 circa: qui in presenza di un terzo sale si aveva un abbassamento (-19°,97).

L'interpretazione di questi fatti ci sembra possa essere la seguente. Il crioidrato ternario SA—BA-Ghiaccio si trova a -19°,34 e la composizione della soluzione è quella della tabella I. Notiamo intanto che, in base a questo, il diagramma della fig. 6 (P. II, pag. 295) viene modificato. Poichè da questo diagramma dobbiamo togliere molti dati per questa e la seguente Nota, lo riportiamo qui nella fig. 6 dalla temperatura di 0° a quella di -19°,34, esprimendo le solubilità in gr. di sale per 100 gr. di acqua. Per il crioidrato binario SA-Ghiaccio, prendiamo la temperatura -19°,05 e come solubilità in questo punto il va-

(1) Questa Gazzetta 54, 1, 283.

lore più alto da noi trovato, che è un po' diverso da quello trovato da De Coppet ([5]), che riportammo nella parte II già citata.

Quanto alla sosta trovata a circa -19°,9 essa può essere in connessione colla comparsa di uu nuovo corpo di fondo, per esempio di una nuova forma cristallina o di un idrato. Si può infatti pensare che in questa zona di temperatusa, esista un idrato del borato ammonico diverso da BA.4 o un idrato del solfato ammonico. Si avrebbe allora un crioidrato metastabile in un modo del tutto simile a quello che si ha per esempio per il solfato sodico con $7H_2O$. Per il solfato ammonico dobbiamo notare però che, sotraffreddamento la sua soluzione satura anche fino a -20°, non osservammo nessuna stasi termometrica e quando comparisce il ghiaccio il termometro risale direttamente a -19°,05. Per la soluzione di borato ammonico solo, questa prova non può farsi, perchè non si può sottoraffreddare fino a temperature così basse senza che si abbia il crioidrato. Ma quando è presente il solfato ammonico, ed il BA esiste fino a -19°,34 in un sistema stabile e sotto -19°,34 in un sistema metastabile, in assenza di ghiaccio, non è escluso che tale idrato possa aversi.

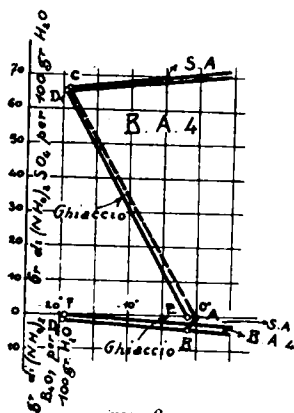



FIG. 6.

Le conseguenze della formazione di un idrato di uno dei sali sarebbero queste: nel sistema ternario SA—BA—H_2O si dovrebbero constatare due equilibri metastabili al disotto di -19°,34: l'uno in rispondenza dell'idratazione, l'altro in rispondenza del crioidrato ternario metastabile. Noi abbiamo constatato una sola sosta, in vicinanza di -19°,90. In realtà l'effetto termico dell'idratazione può essere così piccolo o, anche, i due punti possono trovarsi così vicini che è tutt'altro che improbabile che le due cose non appariscano distinte.

Per il sistema quaternario la conseguenza sarebbe questa: che nel crioidrato quaternario *o* (-20°,15) esisterebbe l'idrato suddetto e nel diagramma politermico delle fig. 12 e 13, la curva II, in un punto che sarebbe -19°,97, come in qualche esperienza fu constatato (o, in ogni caso in un punto inferiore a -19°,34) subirebbe un cambiamento di direzione

([5]) Confr. Landolt. Börnstein Tabellen. V[a] Ediz.

e da II a -20°,15 comparirebbe il nuovo idrato tra i corpi di fondo. Un indizio di questo, oltrechè nelle cose su esposte, potrebbe trovarsi anche nel fatto che l'abbassamento termometrico dovuto all'aggiunta di borato sodico è anormalmente grande; si va da -19°,34 a -20°,15, mentre nel caso corrispondente del crioidrato quaternario *n* si va da -19,46 (valore da noi trovato per il crioidrato ternario) a -19°,60.

Quello che abbiamo detto per il caso di una idratazione varrebbe naturalmente anche per il caso che si trattasse invece della comparsa di una nuova forma cristallina. La questione per lo studio del nostro sistema è del tutto secondaria, come è facile vedere osservando i diagrammi delle fig. 12 e 13.

In questi diagrammi si sono indicati anche i punti *n'* e *o'* dei crioidrati ternari e, naturalmente si è congiunto *n'* con *n*: non così si è fatto per *o'* e *o* appunto per i fatti ora esposti. Sopravvenendo, infatti l'idratazione, la curva uscente da *o'* incontrerebbe la curva II non in *o* (a -20°,15), ma un po' prima (probabilmente a -19°,97), come sopra si è detto.

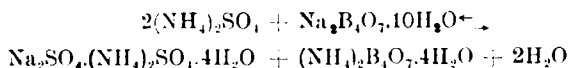
Se la idratazione riguardasse il solfato ammonico e avvenisse prima di -19°,6 anche *n'* non sarebbe da congiungere direttamente con *n*: ma la cosa è assai improbabile per le ragioni che abbiamo esposto.

Riuniamo nella Tabella I i dati riguardanti i crioidrati.

Invariante m (-16°,32). — Qui si ha l'equilibrio tra il sale doppio ed i suoi componenti ($Na_2SO_4.10H_2O$, $(NH_4)_2SO$) in presenza di $Na_2B_4O_7.10H_2O$.

Per prendere il campione delle soluzioni tenemmo per molto tempo il miscuglio a -16°,32, ciò che si ottenne togliendo e ponendo alternativamente nel miscuglio frigorifero mantenuto un po' al disotto di -16°,32 la provetta che lo conteneva, dopochè si era raggiunta tale temperatura. In ultimo, mentre il termometro segnava esattamente tale temperatura per un tempo relativamente lungo, si estrasse il campione. Come media di varie esperienze si ebbe il resultato che è riportato nella isoterma di -16°,32 (v. tab. II).

Invariante l (-11°,02) (*inizio dell'intervallo del sale doppio*). — Qui finisce la stabilità della coppia B.S.10—S.A e si ha la reazione:

$$2(NH_4)_2SO_4 + Na_2B_4O_7.10H_2O \leftarrow\rightarrow$$
$$Na_2SO_4.(NH_4)_2SO_4.4H_2O + (NH_4)_2B_4O_7.4H_2O + 2H_2O$$

Per determinare la composizione della soluzione in questo punto, non valevano più le precauzioni usate nel caso precedente perchè la

sosta della temperatura qui è brevissima. Preparammo perciò un bagno frigorifero mantenuto quanto più fosse possibile costantemente tra -11° e -11°,10, ponemmo poi il tubo contenente il miscuglio di reazione in un altro tubo più largo contenente lo stesso miscuglio. Si aveva così una costanza sufficiente della temperatura voluta. La composizione della soluzione è riportata nella isoterma di -11°.02 (v. tab. VI).

Isoterme. — Le isoterme studiate in questa zona del sistema furono quelle di -16°,32, -14°, -13°, -11°.02. Nelle tabelle che seguono si trova però anche l'isoterma di -16° costruita per interpolazione.

La ragione della scelta di queste isoterme è la seguente: Dal punto *l* (-11°,02) al crioidrato quaternario *o* (-20°,15) e dal punto *m* (-16°,32) al crioidrato quaternario *n* (19°,60) corrono due curve politermiche: l'andamento di queste due curve è evidentemente molto semplice, come può vedersi dai diagrammi politermici delle fig. 12 e 13, i quali danno per questa zona del diagramma l'andamento vero delle curve che nella figura 8 della P. IV non poteva essere che schematico in quanto il diagramma della fig. 3 fu costruito in base ai soli dati termometrici. Lo studio di ogni isoterma ai disotto di -16°,32 non avrebbe dunque portato nessun contributo nuovo alla conoscenza del sistema.

L'isoterma di -16°,32 era importante come quella che contiene un invariante assoluto (*m*) e fu quindi esaminata. Quella di -16° è stata costruita per interpolazione in base ai dati delle curve politermiche dei diagrammi 12 e 13, perchè essa, paragonata con quella di -14° e con quella di -16°,32, dipinge il modo di scomparsa del sale doppio. Le isoterme di -14° e di -13° erano importanti per stabilire l'andamento della curva *lm*, e quella di -11°,02 era importante perchè contiene l'invariante assoluto *l*.

* * *

Nelle tabelle e nei diagrammi isotermici indichiamo, qui e nelle note seguenti, con lettere maiuscole gli invarianti binari e ternari. Per indicare gli invarianti relativi quaternari ci serviamo dei numeri romani coi quali contrassegnano anche le curve politermiche (v. diagrammi 12 e 13) delle quali tali invarianti rappresentano appunto l'intersezione con l'ordinata passante per la temperatura dell'isoterma. Indichiamo infine. nelle tabelle e nei diagrammi isotermici, gli invarianti assoluti colle stesse lettere minuscole colle quali li abbiamo già indicati nello schema della fig. 8 P. IV.

E' superfluo poi notare che le isoterme considerate in questa zona del diagramma sono a contorno incompleto, perchè per molti dei sali singoli e per qualcuna delle coppie di sali con ione comune ci si trova a temperature di gran lunga più basse di quelle dei rispettivi crioidrati. Vi compariscono solo, del contorno, i punti E, F, B, G (v. tabelle), le curve comprese tra questi, ed i tratti delle curve aventi per corpo di fondo rispettivamente $Na_2SO_4.10H_2O$, e $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ in quella porzione in cui la soluzione contiene tanto $(NH_4)_2SO_4$ che il punto di congelamento risulta abbassato al disotto della temperatura dell'isoterma considerata. I dati che delimitano questi tratti sono facilmente ricavabili dai diagrammi ternari.

Isoterme di −16°,32 e di −16°. — Abbiamo solo determinato l'invariante assoluto *m*: l'invariante relativo II è stato ricavato dal diagramma politermico. Per l'isoterma di −16°, come abbiamo già detto, ci siamo serviti dei dati del diagramma politermico.

Riuniamo i dati nelle seguenti tabelle II e III e li riportiamo poi graficamente nei diagrammi 7 e 8.

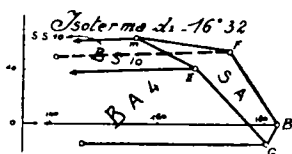



FIG. 7.

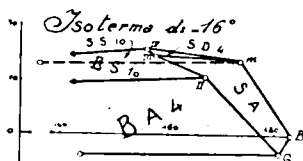



FIG. 8.

In queste isoterme è notevole il fatto che il campo di SS.10 risulta coperto, nella proiezione, da quello di BS.10, SA, e, a −16°, di SD.4. E' un fatto che sussiste fino a −14° e che scompare a −13°, là dove il campo di SS.10 apparisce, anche in proiezione, limitrofo a quello degli altri sali suddetti. La sovrapposizione è dovuta al grande aumento di solubilità che il solfato sodico subisce in presenza di solfato ammonico, il che è a sua volta dovuto alla formazione del sale doppio. Basta richiamare alla mente i rapporti tra il solido rappresentante l'isoterma e la sua proiezione orizzontale per vedere subito come un tale aumento di solubilità possa portare a questa sovrapposizione che non è consueta in questi diagrammi. Vedremo ricomparire questa sovrapposizione anche nell'intervallo del sale doppio.

TABELLA I.

Inv.	Corpi di fondo	Composizione della soluzione espressa in gr. equiv. per 1000 gr. mol. di H_2O							
		$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
	SS10—Gh (-1°,2)	—	10,228	—	—	—	10,228	10,228	—
	SA—Gh. (-19°,05)	180	—	—	—	180	—	180	—
	BS10—Gh. (-0°,45)	—	—	—	1,964	—	1,964	—	1.964
	BA4—Gh. (-1°,07)	—	—	7,080	—	7 080	—	—	7,080
n'	SA—SS10—Gh. (-19°,5) (¹)	173,20	13,40	—	—	173,20	13,40	186,60	—
o'	SA—BA 4—Gh. (-19°,34)	179,528	—	2.141	—	181,969	—	179,528	2,441
	BA4—BS.10—Gh. (-1°,22)	—	—	6,81	1,189	6,81	1,189	—	7,999
	BS.10—SS.10—Gh. (1°,38)	—	10,161	—	1,153	—	11,314	10.161	1,153
n	SA—SS.10—BS.10—Gh. (-19°,00)	159,30	16,10	—	2,80	159,30	18,90	175,40	2.80
o	SA—BS.10—BA—Gh. (-20°,15)	169,60	13,90	2,10	—	172	13,90	183,50	2,40

Temperatura -16°,32.

TABELLA II.

Inv.	Corpi di fondo	$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
B	SA	182,50	—	—	—	182,50	—	182,50	—
F	SA—SS.10	173,50	13.40	—	—	173,50	13,40	186,90	—
G	SA—BA 4	180,50	—	3,50	—	184	—	180,50	3,50
II	SA—BA.4—BS.10 (interp.)	167,20	13.0	2.70		169,90	13,0	180,20	2,70
m	SA—SS.10—SD.4—BS.10	158,92	15.78	—	2,93	158,92	18,71	174,70	2,93

Temperatura -16°.

TABELLA III.

Inv.	Corpi di fondo	$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
B	SA	182,80	—	—	—	182,80	—	182,80	—
m'	SA—SS,10—S.D.4	173,60	13,50	—	—	173,60	13,50	187,10	—
G	SA—BA.4	180,80	—	3,60		184,40	—	180,80	3,60
II	SA—BA.4—BS.10	166,90	13,50	2,60	—	169,50	13,50	180,40	2,60
III	SA—SD.4—BS.10	160,40	11,60	—	2,90	160,40	17,50	175,0	2,90
IV	SS.10—SD.4—BS.10	158,95	15,55	—	2,95	158,95	18,50	174,50	2,95

(¹) Dawson (l. cit.) per questo punto noi troviamo -19°,46.

Si deve notare che l'andamento delle curve del contorno che si interrompono là dove cômparisce il ghiaccio è ricavato dai diagrammi ternari, come abbiamo detto sopra: invece l'andamento delle curve che delimitano i campi SS.10 e BS.10, e BS.10 BA.4 è arbitrario, cioè non abbimo creduto necessario determinare nessun punto intermedio di esse: anche queste curve terminerebbero alla comparsa del ghiaccio. Questo vale anche per gli altri diagrammi, fino a $-10^{\circ},5$.

Nella isoterma di -16° si vede come il sale doppio che nel sistema ternario coesiste coi suoi componenti nel punto m' (riunione di E e di F) possiede un campo nel sistema quaternario: a $-16^{\circ},32$ questo campo si è ridotto ad un punto (m).

Isoterme di -14° e di -13°. — Riportiamo nelle seguenti tabelle e negli annessi diagrammi i resultati dello studio di quest'isotermo:

Mentre fino a $-16^{\circ},32$ si hanno nell'isoterma due soli invarianti quaternari (relativi), dopo compaiono tre invarianti, come apparisce anche più chiaro dai diagrammi politermici delle fig. 12 e 13. Il campo del sale doppio originatosi a -16° si estende ora grandemente.

Frattanto gli invarianti II e III si vanno avvicinando: essi si riuniranno a $-11^{\circ},02$, dove comincia l'intervallo del sale doppio.

Isoterma di $-11^{\circ},02$. — Abbiamo già detto come fu determinata la composizione della soluzione dell'invariante assoluto l.

I dati ottenuti per questa isoterma sono esposti nella seguente tabella VI e fig. 11.

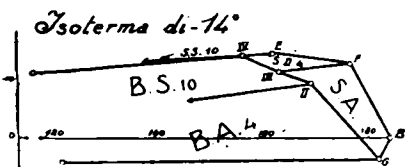
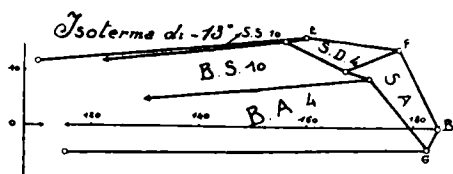



FIG. 9. FIG. 10.

FIG. 11.

Temperatura -10^0 **TABELLA IV.**

Inv.	Corpi di fondo	Composizione della soluzione espressa in gr. equiv. per 1000 gr. mol. di H_2O							
		$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
B	SA	184	—	—	—	184	—	184	—
E	SS.10—SD.4	162,08	15,46	—	—	162,08	15,46	177,54	—
F	SA—SD.4	176,54	13,84	—	—	176,54	13,84	190,38	—
G	SA—BA.4	182,0	—	4,0	—	186,0	—	182,0	4,0
II	SA—BA.4—BS.10	169,26	12,74	2,56	—	171,82	12,74	182,0	2,56
III	SA—SD.4—BS.10 (interp.)	166,0	12,25	—	2,75	166,0	15,0	178,25	2,75
IV	SS.10—SD.4—BS.10	159,50	15,18	—	2,96	159,50	18,14	174,68	2,96

Temperatura -13^0. **TABELLA V.**

Inv.	Corpi di fondo	$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
B	SA	184.50	—	—	—	184,50	—	184,50	—
E	SS.10—SD.4	159.80	16,52	—	—	159,80	16,52	176,32	—
F	SA—SD.4	177,0	14,40	—	—	177,0	14,40	191,40	—
G	SA—BA.4	182,50	—	4.20	—	186,70	—	182,50	4,20
II	SA—BA.4—BS.10 (interp.)	171,50	11,50	2,50	—	174,0	11,50	183	2,50
III	SA—SD.4—BS.10	170.17	10,48	—	2,84	170,17	13,32	180,65	2,84
IV	SS.10—SD.4—BS.10	158,88	15,80	—	2,95	158,88	18,75	174,68	2,95

Temperatura $-11^0,02$. **TABELLA VI.**

Inv.	Corpi di fondo	$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
B	SA	185,50	—	—	—	185,50	—	185,50	—
E	SS.10—SD.4	155,26	18,66	—	—	155,26	18,66	173,92	—
F	SA—SD.4	177,94	15,50	—	—	177,94	15,50	193,44	—
G	SA—BA.4	183,50	—	4,70	—	188,20	—	183,5	4,70
I	SA—SD.4—BA.4—BS.10	177,40	9,60	2,70	—	180,10	9,60	187,0	2,70
IV	SS.10—SD.4—BS.10 (interp.)	158,0	15,0	—	3,0	158,0	18,0	173,0	3,0

Nel diagramma 11 il campo di SA e di BS.10 si toccano per l'ultima volta nel punto *l*: a -10°,5, l'isoterma successivamente studiata, i due campi sono già molto lontani.

Dalle tabelle sopra riportate apparisce che la soluzione II è incongruente attraverso tutto il campo di esistenza della coppia BS, SA. Ritorneremo su questo punto, dopo studiato l'intero sistema.

DIAGRAMMI POLITERMICI. — I dati ottenuti nelle varie isoterme ora descritte acquistano la massima evidenza nei diagrammi politermici.

Nella figura 8 della P. IV demmo già il diagramma schematico: ora, in base alle ricerche di solubilità, possiamo dare il diagramma effettivo.

Come f (t) riportata sull'asse delle ordinate scegliamo la concentrazione di $NH_4^{\cdot}$ nella fig. 12 e di SO_4'' nella fig. 13, espresse in grammi equivalenti per 1000 grammi molecole di acqua.

FIG. 12. FIG. 13.

I due diagrammi non hanno bisogno di illustrazioni dopo quanto fu detto a proposito del diagramma 8 (P. IV) e quanto è stato detto nel corso della presente Nota. Abbiamo riportato in essi anche i punti rispondenti alla isoterma di -10°,5 ed indicato l'andamento delle curve V e VI (che si trovano nell'intervallo del sale doppio) perchè queste curve individuano anche più sicuramente l'invariante *l*.

Pisa. — Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Settembre 1924.

SBORGI U., BOVALINI E. e MEDICI M. — Studio della doppia decomposizione $(NH_4)_2B_4O_7 + Na_2SO_4 \rightleftarrows Na_2B_4O_7 + (NH_4)_2SO_4$ in soluzione acquosa.

PARTE VI.

Ricerche di solubilità nell'intervallo del sale doppio.

Questo intervallo va da —11°.02 a 38°.7 e durante questo spazio si compie il passaggio da $Na_2SO_4.10H_2O$ a Na_2SO_4 che si inizia a 25°,65, come già vedemmo nella parte IV.

L'isoterma di —11°.02 fu già riportata nella Nota precedente [1].

Furono ora studiate in questo intervallo le isoterme di —10°,5, —10°, 0°, 15°, 25°, 25°.65. Le isoterme di 26° e di 30° furono costruite per interpolazione dai diagrammi politermici.

I metodi di esperienza e analitici furono descritti nella parte V: per ciascuno degli invarianti furono fatte due e, assai spesso, tre o più determinazioni: nelle tabelle si riporta la media.

Isoterma di —10°.5. — Questa isoterma era particolarmente interessante. Osservando il diagramma politermico delle fig. 12 e 13 della Nota precedente, si vede infatti come le curve V e VI che, dopo il punto *l*, subentrano alla II e alla III siano fortemente divergenti mentre la temperatura sale di appena un grado, e si vede anche come i punti della IV e della V che un po' al disopra di —11°.02 sono lontanissimi, si avvicinino rapidamente. Vedremo come questo sia connesso colla disidratazione del solfato sodico.

Un'isoterma posta tra -10° e -11°,02 ci avrebbe appunto indicato l'andamento delle curve in questo tratto. Constatato da prove preliminari che la curva V decorre qui ripidissima, curammo la massima costanza di temperatura durante l'esperienza e per ottenerla tenemmo la provetta contenente la miscela in un largo tubo contenente il crioidrato del solfato manganoso (—10°.5): il tubo era poi immerso in una miscela frigorifera mantenuta pure a —10°.5 quanto più costantemente fosse possibile.

(1) Questa Gazzetta, 54, II, 919.

I risultati ottenuti sono quelli della seguente tabella 1 e fig. 1.

Come si vede, nello spazio di appena mezzo grado, i punti V e IV si sono enormemente allontanati, vale a dire il campo del sale doppio si è esteso interponendosi per un largo tratto tra il B. S. 10 e il S. A. Questa isoterma, come la seguente, sono a contorno necessariamente incompleto nel modo già esposto nella nota precedente.

Isoterma di —10°, 0°, e 10°. — A riprova dei fatti constati nella isoterma precedente, fu eseguita anche questa di —10°, (tab. II. fig. 2).

L'ampliamento del campo del sale doppio e la sua interposizione tra B.S.10 e S.A. sono talmente progrediti, da —11°.02 a —10°, che gli invarianti IV e V sono ora estremamente vicini. E poichè il loro riunirsi segnerebbe la fine dell'intervallo del sale doppio e il sopravvenire della stabilità della coppia SS—BA, questi fatti sembrerebbero imminenti. Invece per uno spazio di circa altri dieci o dodici gradi la distanza tra IV e V si mantiene quasi invariata e poi, anzichè diminuire ancora, aumenta per raggiungere un massimo nel punto di disidratazione di S. S. 10 e quindi di nuovo diminuisce finchè i punti IV e V si incontrano a 38°.7.

Nelle due isoterme di 0° e 10° descritte nelle seguenti tabelle III e nei diagrammi 3 e 4 si constata appunto come la distanza dei punti IV e V. dapprima quasi costante, cominci poi ad aumentare.

Questi spostamenti dei punti IV e V che si constatano nella proiezione orizzontale, si constatano anche nelle proiezioni verticali che noi non riportiamo per risparmio di spazio, ma che si possono immediatamente costruire coi dati delle Tabelle. Il che significa che l'andamento di questi spostamenti è effettivamente questo nel solido rappresentante l'isoterma.

FIG. 1.

FIG. 2.

FIG. 3.

Temperatura −10,°5

Tabella I.

Inv.	Corpi di fondo	Composizione della soluzione espressa in gr. equiv. per 1000 gr. mol. di H_2O							
		$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	Na.	SO_4''	B_4O_7''
B	SA	186.0	—	—	—	186.0	—	186.0	—
E	SS.10—SD.4	154.14	19	—	—	154.14	19	173.14	—
F	SA—SD.4	178.20	15.78	—	—	178.20	15.78	193.98	—
G	SA—BA.4	183.80	—	4.80	—	188.60	—	183.80	4.80
IV	SD.4—SS.10—BS.10	157.67	14.44	—	3.09	157.67	17.53	172.11	3.09
V	SD.4—BA.4—BS.10	166.15	10.68	—	2.76	166,15	13.44	176.83	2.76
VI	SD.4—SA—BA.4 (interp.).	177.52	9.70	2.60	—	180.12	9.70	187.22	2.60

Temperatura −10°

Tabella II.

Inv.	Corpi di fondo	$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	Na.	SO_4''	B_4O_7''
B	SA	186.20	—	—	—	186.20	—	186.20	—
E	SS.10—SD.4	153.0	19.72	—	—	153.0	19.72	172.72	—
F	SA—SD.1	178.40	16.06	—	—	178.40	16.06	194.46	—
G	SA—BA.4	184	—	4.90	—	188.90	—	184	4.90
IV	SD.4—SS.10—BS.10	156.12	14.828	—	3.259	156.12	18.087	170.948	3.259
V	SD.4—BA.4—BS.10	157.245	14.328	—	2.80	157.245	17,128	171.573	2.80
VI	SD.4—SA—BA.4	177.55	9.85	2.60	—	180.15	9.85	187.40	2.60

Temperatura 0°

Tabella III.

Inv.	Corpi di fondo	$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	Na.	SO_4''	B_4O_7''
A	SS.10	—	12.675	—	—	—	12.675	12.675	—
B	SA	192.41	—	—	—	192.41	—	192.41	—
C	BA.4	—	—	7.314	—	7.314	—	—	7.314
D	BS.10	—	—	—	1.978	—	1.978	—	1.978
E	SS.10—SD.4	127.0	30.50	—	—	127.0	30.50	157.50	—
F	SA—SD.4	182.0	19.80	—	—	182.0	19.80	201.80	—
G	SA—BA.4	189.0	—	5.0	—	194.0	—	189.0	5.0
H	BS.10—BA.4	—	—	6.594	1.657	6.594	1.657	—	8.251
I	SS.10—BS.10	—	12.67	—	1.789	—	14.459	12.67	1.789
IV	SD.4—SS.10—BS.10	129.73	26.30	—	4.70	129.73	31.0	156.03	4.70
V	SD.4—BA.4—BS.10	132.13	25.0	—	5.0	132.13	30.0	157.13	5.0
VI	SD.4—SA—BA.4	182.918	18.101	4.685	—	187.603	18.101	201.019	4.685

Isoterme di 15° e di 25°.2. — Qui aumenta ancora la distanza fra il punto IV e il punto V. E' notevole poi un'altro fatto, e cioè che nella proiezione orizzontale il campo di B. S. 10 copre quello di S. S. 10. Questo indica che nel solido rappresentante l'isoterma, orientato in modo da avere nel piano del foglio la proiezione orizzontale, la superficie di S. S. 10 si trova inclinata verso l'esterno della piramide di Löwenherz. Questa posizione della superfici di S. S. 10 è connessa col fatto che nei due sistemi ternari: solfato sodico, solfato ammonico, acqua e solfato sodico, borato sodico, acqua, la solubilità del solfato sodico aumenta per la presenza, in soluzione, dell'altro sale: tale aumento è grandissimo in presenza di solfato ammonico, sussiste fino dalle temperature più basse e si mantiene fino a quando a S. S. 10 subentra S. S.: in presenza di borato sodico (in soluzione) si inizia intorno a 10° e si mantiene pure fino alla disidratazione del solfato sodico, ma l'aumento qui è piccolissimo. Raffigurandosi il diagramma nello spazio secondo la costruzione di Löwenherz, è facile vedere come questi due aumenti di solubilità lungo A I e A E, e la simile influenza dei due sali sulla solubilità del solfato sodico lungo la curva V-IV tendano a dare alla superficie di S. S. 10 dapprima una posizione quasi verticale un po' prima di 15° (come possiamo dedurre dal confronto delle isoterme) e poi quella inclinazione verso l'esterno che si desume dalle isoterme di 15°, 25°, 25°,65, ecc. Così, nelle proiezioni orizzontali, il campo del solfato sodico apparisce tutto di scorcio: la sua vera estensione potrebbe vedersi dalle proiezioni verticali.

FIG. 4.

FIG. 5.

Temperatura 10°. TABELLA IV.

Inv.	Corpi di fondo	Composizione della soluzione espressa in gr. equiv. per 1000 gr. mól. di H_2O							
		$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
A	SS.10	—	23.338	—	—	—	23.338	23.338	—
B	SA	199 07	—	—	—	199.07	—	199.07	—
C	BA.4	—	—	10.413	—	10.413	—	—	10.413
D	BS.10	—	—	—	2.911	—	2.911	—	2.911
E	SS.10—SD.4	103.60	49.0	—	—	103.60	49.0	152.60	—
F	SA—SD.4	186.0	25.0	—	—	186.0	25.0	211.0	—
G	SA—BA.4	195.45	—	5.257	—	200 707	—	195.45	5.257
H	BS.10—BA.4	—	—	9.801	2.349	9.801	2.349	—	12.150
I	SS.10—BS.10	—	23 319	—	1.384	—	24.703	23.319	1.384
IV	SD.4—SS.10—BS.10	106.39	42.54	—	5.25	106.39	47.79	148.93	5.25
V	SD.4—BA.4—BS.10	116.494	37 148	—	7.577	116.494	44.725	153.642	7.577
VI	SD.4—SA—BA.4	187.654	23.778	6.047	—	193.701	23.778	211.432	6.047

Temperatura 15° TABELLA V.

Inv.	Corpi di fondo	$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
A	SS.10	—	33.462	—	—	—	33.462	33.462	—
B	SA	202.22	—	—	—	202.22	—	202.22	—
C	BA.4	—	—	12.891	—	12.891	—	—	12.891
D	BS.10	—	—	—	3.847	—	3.847	—	3.847
E	SS.10—SD.4	90.80	58.0	—	—	90.80	58.0	148.80	—
F	SA—SD.4	189.80	27.50	—	—	189.80	27.50	217.30	—
G	SA—BA.4	198.40	—	6.50	—	204.90	—	198.40	6.50
H	BS.10—BA.4	—	—	12.797	3 22	12.797	3.22	—	16.017
I	SS.10—BS.10	—	32.222	—	2.326	—	34.548	32.222	2.326
IV	SD.4—SS.10—BS.10 (int.)	93	59	—	5.50	93.0	64.50	152.0	5.50
V	SD.4—BA.4—BS.10	113.56	43 80	—	9.35	113 56	53.15	157.36	9.35
VI	SD.4—SA—BA.4 (int.)	189.25	27.0	7.25	—	196.50	27.0	216.25	7.25

Isoterma di 25°.65. — Qui la distanza tra gli invarianti IV e V, cioè anche la distanza tra i campi di SS e di BA che diventeranno limitrofi alla fine dell'intervallo del sale doppio (38°.7), è massima. Sussiste la inclinazione verso l'esterno del campo di S. S. 10. Invece del punto IV abbiamo segnato *h* nel diagramma isotermico. Infatti qui comincia ad apparire il solfato sodico anidro: in *h* sussistono dunque i quattro corpi di fondo S. S. 10, S. S., B. S. 10, S. D. 4.

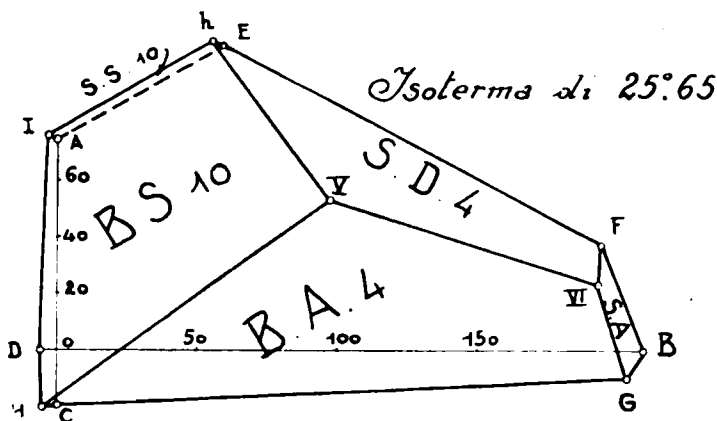



FIG. 6.

Isoterma di 26° e di 30°. — Il campo di S. S. che a 25°.65 è un punto, invade a mano quello di S. S. 10. A 26° si è esteso per il piccolo tratto indicato nella isoterma della fig. 6. Questa isoterma e quella di 30° sono state costruite per interpolazione, dai diagrammi politermici, Sul modo di questa costruzione per quello che riguarda i punti IV″ e IV‴, nei quali coesistono, rispettivamente, S. S. 10, S. S., S. D. 4. e S. S. 10 S. S., B. S. 10, ci soffermeremo nella prossima Nota, nella quale verranno riportati i diagrammi politermici completi, che comprenderanno anche l'intervallo del sale doppio a cui la presente nota si riferisce : d'altronde in tale Nota ci troveremo appunto a descrivere il caso analogo della disidratazione del borace e quindi della coesistenza, per un largo tratto di temperatura, di B. S. 10 e B. S. 5.

(2) Questa isoterma fu studiata prima di ogni altra in collaborazione col Dott. Stefanini, che dovette poi lasciare queste ricerche.

Temperatura 25°

TABELLA VI.

Inv.	Corpi di fondo	Composizione della soluzione espressa in gr. equiv. per 1000 gr. mol. di H_2O							
		$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7
A	SS.10	—	71.112	—	—	—	71.112	71.112	—
B	SA	208.93	—	—	—	208.93	—	208.93	—
C	BA 4	—	—	18.585	—	15.585	—	—	15.585
D	BS 10	—	—	—	5.693	—	5.693	—	5.693
E	SS.10—SD.4	60.10	103 60	—	—	60.10	103.60	164.0	—
F	SA—SD.4	193.60	37.0	—	—	193.60	37.0	230.60	—
G	SA—BA.4	204 23	—	9.563	—	213.793	—	204.23	9.563
H	BS.10—BA.4	—	—	19.88	6.25	19.88	6.25	—	26.13
I	SS.10—BS.10	—	72.27	—	2.627	—	74.897	72.27	2.627
IV	SD.4—SS 10—BS.10	62.638	104.573	—	5.884	62.638	110.157	167.211	5.884
V	SD.4 BA 4—BS.10	114.0	53.182	—	14.979	114.0	68.161	167.182	14.979
VI	SD.4—SA—BA.4	193.89	34.0	10.11	—	204.0	34.0	227.89	10.11

Temperatura 25°.65

TABELLA VII.

Inv.	Corpi di fondo	$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7
A	SS.10	—	71.82	—	—	—	71.82	74.82	—
B	SA	209.0	—	—	—	209.0	—	209.0	—
C	BA.4	—	—	19.0	—	19.0	—	—	19.0
D	BS.10	—	—	—	6.17	—	6.17	—	6.17
E	SS.10—SD.4	59.14	108.	—	—	59.14	108.0	167.14	—
F	SA—SD.4	194.04	37.516	—	—	191.04	37 516	231 556	—
G	SA—BA.4	204	—	10	—	214.0	—	204.0	10.0
H	BS 10—BA.4	—	—	19.83	6.08	19.83	—	6 08	25·91
I	SS.10—BS.10	—	75.61	—	2.50	—	78.11	75.61	2.50
h	SD.4—SS.10—SS—BS.10	62 13	108 76	—	6.9	62·13	114.76	170.89	6 0
V	SD.4—BA.4—BS.10	113.93	53.21	—	15.98	113.93	69 19	167.11	15.98
VI	SD.4—SA—BA.4	193.68	34.69	11.15	—	204.83	34.69	228.37	11.15

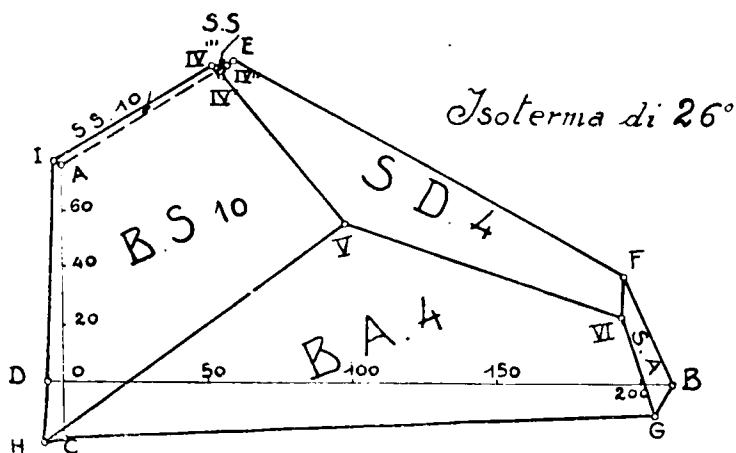
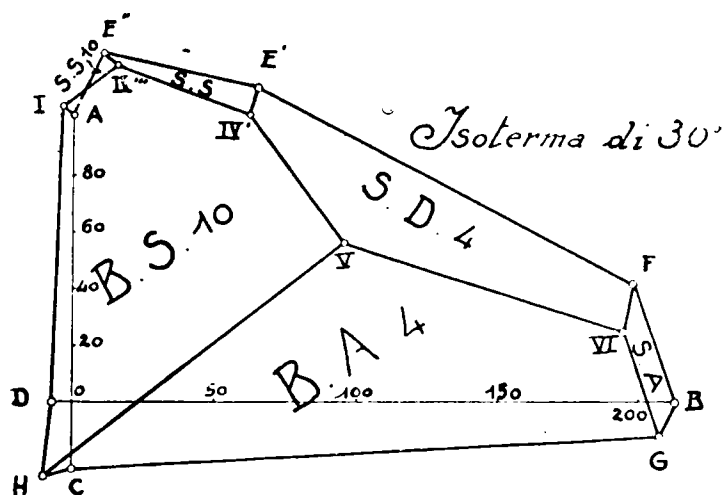



FIG. 7.

FIG. 8.

E' notevole (e apparisce bene dalla fig. 7) come la superficie di S. S. assuma subito la inclinazione che poi approssimativamente mantiene quando S. S. ha sostituito completamente S. S. 10.

Temperatura 26° (interpol.)

TABELLA VIII.

Inv.	Corpi di fondo	Composizione della soluzione espressa in gr. equiv. per 1000 gr. mol. di H_2O							
		$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
A	SS.10	—	76.0	—	—	—	76.0	76.0	—
B	SA	210.0	—	—	—	210.0	—	210.0	—
C	BA.4	—	—	20 0	—	20.0	—	—	20.0
D	BS.10	—	—	—	6.0	—	6 0	—	6.0
E	SS.10—SD.4	59.5	112 0	—	—	59.5	112.0	171.5	—
F	SA—SD.4	191.0	37.0	—	—	194 0	37.0	231.0	—
G	SA—BA.1	201.5	—	10.3	—	214.8	—	201.5	10.3
H	BS.10—BA.4	—	—	21.3	7.5	21.3	7.5	—	28.8
I	SS.10.—BS.10	—	78.0	—	3,0	—	81.0	78.0	3.0
IV'	SD.4—SS—BS.10	63.5	107.1	—	7.6	63.5	115,0	170 9	7.6
IV''	SD.4—SS.10—SS	61.0	110 0	—	3.5	61.0	113.5	171.0	3.5
IV'''	SS.10—SS—BS.10	60.0	109.0	—	6.5	60.0	115.5	169.0	6.5
V	SD.1—BA.4—BS.10	113.50	51.5	—	15.5	113 5	70.0	168.0	15.5
VI	SD.4—SA—BA.4	193.0	35.0	11.5	—	201.5	35.0	228 0	11.5

Temperatura 30° (interpol.)

TABELLLA IX.

Inv.	Corpi di fondo	$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
A	SS.10	—	101.59	—	—	—	101.59	101.59	—
B	SA	212.5	—	—	—	212.5	—	212 5	—
C	BA.4	—	—	23.5	—	23.5	—	—	23.5
D	BS.10	—	—	—	6 97	—	6.97	—	6.97
E'	SS—SD.4	65.0	111.5	—	—	65.0	111.5	176.5	—
E''	SS.10—SS	10 0	122.5	—	—	10.0	122.5	132.5	—
F	SA—SD 4	198.0	42.0	—	—	198.0	42 0	210.0	—
G	SA—BA.4	207.0	—	12.0	—	219,0	—	207.0	12.0
H	BA.4 BS.10	—	—	25.5	10.0	25.5	10.0	—	35.5
I	SS.10—BS.10	—	104.36	—	3.25	—	107.61	101.36	3.25
IV'	SD.4—SS—BS.10	73 0	101.5	—	11 0	73.0	112.5	174.5	11.0
IV'''	SS.10—SS—BS.10	20.0	119.0	—	4.5	20.0	123.5	139.0	4.5
V	SD.4—BA.4—BS.10	114.0	57.5	—	19.5	111.0	77.0	171.5	19.5
VI	SD.4 SA BA.4	195.0	38.5	13.0	—	208.0	38.5	233.5	13.0

Il campo di SS originatori a 25°.65 toccherebbe a 26°.5 il punto E e qui si avrebbe l'invariante assoluto di 26°.5 del sistema ternario SS, SA, H_2O (corpi di fondo S. S. 10, SS, S D.4). Vale a dire che qui si toccano i due punti E e IV″ della fig. 7. Dopo di che, la curva AE del contorno si spezza in AE″ ed E″E′ per tutta la zona in cui nel sistema ternario suddetto coesistono S. S. 10 e SS.-A 30° le cose sono procedute come indica il diagramma della fig. 8.

Il punto IV‴ si è ora avvicinato grandemente a I: il campo di SS. 10 è quasi completamente sostituito da quello di SS.-A 31°.9 il punto IV‴ toccherebbe il punto I (invariante assoluto del sistema ternario SS, BS, H_2O: corpi di fondo SS.10—SS—BS.10), prima ancora naturalmente che A tocchi E″.

Questo ultimo contatto accadra a 32°.4 (invariante assoluto del sistema binario SS, H_2O: corpi di fondo SS. 10 e SS): ora il campo di SS. 10 è ridotto a un punto.

Isoterme di 35° e 38°.7. — Colla scomparsa del solfato sodico idrato come corpo di fondo, cessa l'aumento di solubilità per la presenza, in soluzione, sia di borato sodico, che di solfato ammonico, come mostra l'andamento delle curve A′I′ e A′E′ (confr. sistemi ternari): perciò la superficie di SS non apparisce più, nella proiezione orizzontale, coperta dal campo di B. S. 10.

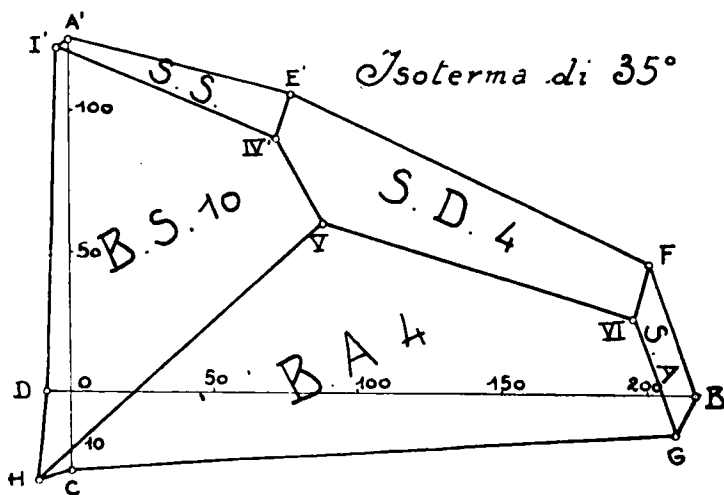



FIG. 9.

Temperatura 35°

TABELLA X.

Inv.	Corpi di fondo	Composizione della soluzione espressa in gr. equiv. per 1000 gr. mol. di H_2O							
		$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
A'	SS	—	125.33	—	—	—	125.33	125.33	—
B	SA	216.20	—	—	—	216.20	—	216.20	—
C	BA.4	—	—	28.14	—	28.14	—	—	28.14
D	BS.10	—	—	—	9.062	—	9.062	—	9.062
E'	SS—SD.4	78.10	105.80	—	—	78.10	105.80	184.20	—
F	SA—SD.4	201.	46.50	—	—	201 0	46.50	247.50	—
G	SA—BA.4	208.94	—	14.607	—	223.547	—	208.94	14.607
H	BA.4—BS.10	—	—	31.138	12 214	31.138	12.214	—	43.352
I'	SS—BS.10	—	123.59	—	4.256	—	127.856	123.59	4.266
IV'	SD.4—SS—BS.10	89.817	89.849	—	17 571	89.817	107.12	179.666	17.571
V	SD.4—BA.4—BS.10	116.786	60.219	—	28.187	116.786	88·106	177.005	28.187
VI	SD.4—SA—BA.4	195.59	44.41	17.54	—	213.13	41.41	240.0	17.54

Temperatura 38°7

TABELLA XI.

Inv.	Corpi di fondo	$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
A'	SS	—	124.0	—	—	—	124.0	124.0	—
B	SA	219.0	—	—	—	219.0	—	219.0	—
C	BA.4	—	—	33.50	—	33 50	—	—	33.50
D	BS.10	—	-	—	10.56	—	10 56	—	10.56
E'	SS—SD.4	90.44	103.43	—	—	90.44	103.43	193.87	—
F	SA—SD.4	203.84	48.88	—	—	203.84	48.88	252.72	—
G	SA—BA.4	212.98	—	18.50	—	231.48	—	212.98	18.50
H	BA.4—BS.10	—	—	37.50	16.60	37.50	16.60	—	54.10
I'	SS—BS.10	—	119.72	-	5.50	—	125.22	119.72	5.50
[illegible]	SD.4—SS—BA4—BS.10	118.45	63.73	—	36.49	118 45	100.22	182.18	36.49
VI	SD.4—SA—BA.4	195.21	49.25	21.26	—	216.47	49.25	211.46	21.26

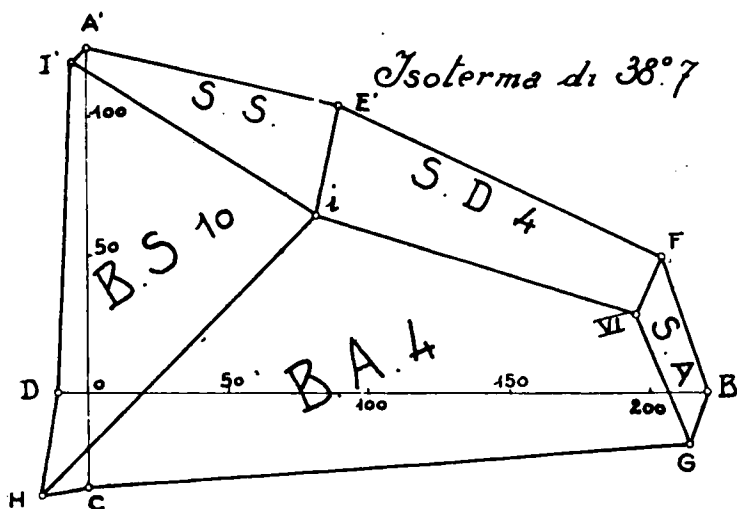



FIG. 10.

Ora i punti IV e V incominciano ad avvicinarsi: a 38°.7 si riuniscono in *i*: i campi di SS e BA-4 divengono ora limitrofi, cioè finisce l'intervallo del sale doppio e diviene stabile tale coppia di sali.

Non riportiamo qui i diagrammi politermici che possono costruirsi in base ai dati suesposti: li vedremo nel diagramma completo di tutto il sistema, nella prossima nota.

Pisa. — Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Settembre 1924.

SBORGI U. — Studio della doppia decomposizione $(NH_4)_2B_4O_7 + Na_2SO_4 \rightleftarrows Na_2B_4O_7 + (NH_4)_2SO_4$ in soluzione acquosa.

PARTE VII.

Ricerche di solubilità nel campo di stabilità della coppia Na_2SO_4, $(NH_4)_2B_4O_7$.
(in collaborazione con E. Burichetti).

PARTE VIII.

Diagrammi politermici. Riassunto e Conclusioni.

PARTE VII.

La stabilità della coppia suddetta comincia a 38°.7 e si estende fino alle temperature più elevate. Noi non abbiamo però portate le nostre ricerche oltre 55°.7, perchè lo perdita di ammoniaca a queste temperature comincia ad essere rilevante e crea grandi difficoltà. Accennammo già nella parte V come, per ovviare a queste difficoltà, si ricorresse al metodo di operare in recipienti chiusi, muniti di valvola di mercurio nel punto in cui passa l'asta dell'agitatore: tenevamo poi il tubo quasi completamente pieno di miscela in modo che lo spazio sovrastante al liquido fosse ridotto al minimo: e prendevamo un solo campione per esperienza. Ripetemmo poi diverse volte la determinazione di ogni invariante, partendo da miscele diverse ed opportunamente scelte in ogni esperienza fino ad avere valori sufficientemente concordanti. Nelle tabelle riportiamo le medie di tali valori. Non c'è dubbio che i dati delle isoterme e i diagrammi politermici che dall'insieme di questi dati possono costruirsi, danno, anche in questo campo, lo svolgersi preciso dei vari fenomeni, ma, data la inevitabile perdita di ammoniaca, i valori singoli alle temperature più alte debbono qui ritenersi come approssimati, benchè grandemente approssimati, come abbiamo constatato dal paragone del valori ottenuti per uno stesso invariante.

Volemmo estendere il nostro studio fino a 55°.7, perchè qui il sale doppio si decompone nei suoi componenti anidri, nel sistema quaternario, cioè esso da questo punto in poi non esiste più in contatto con altri sali che non siano i suoi due componenti: a 59°.3 sparisce poi anche dal sistema ternario. Frattanto a 41°.7 si inizia anche la trasformazione

del borace da decaidrato a pentaidrato: a 55°.7 essa ha proceduto per la massima parte.

Le isoterme studiate furono le seguenti: 40°, 41°, 41°.7, 45°, 50°, 55°.7. L'isoterma di 38°,7 fu già studiata nella parte precedente.

Isoterme di 40°, 41° e 41°.7. — Furono scelte temperature così vicine per seguire l'andamento dei punti VII e VIII i quali, nello spazio di pochi decimi di grado, si allontanano fortemente. La terza isoterma poi è importante anche perchè in essa si ha l'invariante assoluto *e*, dove si inizia il passaggio da BS. 10 a BS. 5.

Nelle seguenti tabelle I, II, III e relativi diagrammi 1, 2, 3 si riportano queste tre isoterme.

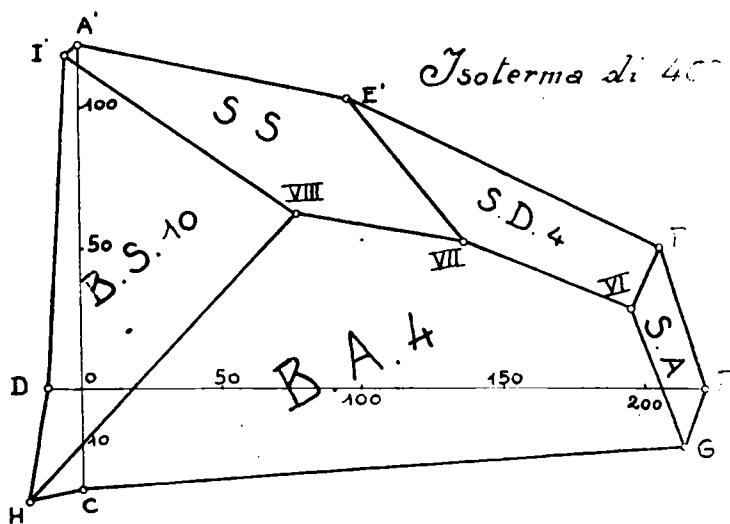



Fig. 1.

Come apparisce dal confronto dei diagrammi, i campi di SS e di BA. 4 che si sono toccati per la prima volta a 38°.7 vengono ora in contatto sempre maggiore, vale a dire che i punti VII e VIII (che si originano in *i* (38°.7) e si sostituiscono, dopo 38°.7, ai punti IV e V delle isoterme precedenti) si allontanano rapidamente. Il campo del sale doppio, che ha toccato per l'ultima volta quello di BS. 10 a 38°.7, col quale è stato in contatto fino da —16°.32, tocca ora soltanto quello di BA. 4, col quale è in contatto da —11°.02. Qui si inverte la disposizione che si è avuta all'altro estremo dell'intervallo del sale doppio. Da —16°.32 a

Temperatura 40°

TABELLA I.

Inv.	Corpi di fondo	Composizione della soluzione espressa in gr. equiv. per 1000 gr. mol. di H_2O							
		$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7
A'	SS	—	123	—	—	—	123	123	—
B	SA	221	—	—	—	221	—	221	—
C	BA.1	—	—	35.40	—	35.40	—	—	35.40
D	BS.10	—	—	—	11.90	—	11.90	—	11.90
E'	SS—SD.4	94.60	102.60	—	—	91.60	102.60	197.20	—
F	SA—SD.4	204.80	50.00	—	—	204.80	50.00	254.80	—
G	SA—BA.1	212.42	—	20.50	—	232.92	—	212.42	20.50
H	BA.4 – BS.10	—	—	40.00	18.80	40.00	18.80	—	58.80
I'	SS—BS.10	—	118.50	—	6	—	124.50	118.50	6
VI	SD.4 – SA – BA.4 (int.)	194.50	51.50	23	—	217.50	51.50	246	23
VII	SD.4—SS—BA.4	135.90	79.81	27.75	—	163.65	79.81	215.71	27.75
VIII	SS—BA.4—BS.10 (int.)	119.50	62.25	—	42.25	119.50	104.50	181.75	42.25

Isoterma di 41°
A
I
E
S.S
100
B.S.10
50
VIII
VII
S.D.4
F
VI
S.A.
B.A.4
D
0
50
100
150
200
B
20
G
H
C

FIG. 2.

Isoterma di 41°7
A
I
E
100
S.S
e
B.S.10
50
S.D.4
F
VII
VI
B.A.4
S.A.
D
0
50
150
100
200
B
20
G
H
C

FIG. 3.

Temperatura 41°

Tabella II.

Inv.	Corpi di fondo	Composizione della soluzione espressa in gr. equiv. per 1000 gr. mol. di H_2O							
		$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
A'	SS	—	122.50	—	—	—	122.50	122.50	—
B	SA	221.50	—	—	—	221.50	—	221.50	—
C	BA.4	—	—	36.53	—	36.53	—	—	36.53
D	BS.10	—	—	—	12	—	12	—	12
E'	SS—SD.4	99	102	—	—	102	99	201	—
F	SA—SD.4	205	52	—	—	205	52	257	—
G	SA—BA.4	214	—	20.50	—	234.50	—	214	20.50
H	BA.4—BS.10	—	—	41	19	41	19	—	60
I'	SS—BS.10	—	118	—	6.25	—	124.25	118	6.25
VI	SD.4—SA—BA.4	192.98	54	24.62	—	217.60	54	246.98	24.62
VII	SD.4—SS—BA.4 (int.)	14[illegible].61	76.56	28.28	—	173.89	76.66	222.27	28.28
VIII	SS—BA.4—BS.10	117.07	63.37	—	46.72	117.07	110.09	180.44	46.72

Temperatura 41°,7

Tabella III

Inv.	Corpi di fondo	$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
A'	SS	—	122	—	—	—	122	122	—
B	SA	222	—	—	—	222	—	222	—
C	BA.4	—	—	37.66	—	37.66	—	—	37.66
D	BS.10	—	—	—	12.17	—	12.17	—	12.17
E'	SS—SD.4	102	101	—	—	102	101	203	—
F	SA—SD.4	205.28	52.62	—	—	205.28	52.62	257.90	—
G	SA—BA.4	214.50	—	22.50	—	237	—	214.50	22.50
H	BA.4—BS.10	—	—	42.36	21	42.36	21	—	63.36
I'	SS—BS.10	—	117.17	—	6.80	—	123.97	117.17	6.80
VI	SD.4—SA—BA.4 (sat.)	192.80	54.90	25.70	—	218.50	54.90	217.70	25.70
VII	SD.4—SS—BA.4	152.42	74.45	28.65	—	181.07	74.45	226.87	28.65
e	SS—BA.4—BS.10—BS.5	111.78	69.95	—	48.43	111.78	118.38	181.73	48.43

—11°.02 (cioè dall'origine del sale doppio nel sistema quaternario al principio dell'intervallo del sale doppio) il campo di questo tocca quello di BS. 10 e non quello di BA. 4: da —11°.02 a 38°.7 (intervallo del sale doppio) li tocca tutti e due: da 38°.7 a 55°,7, (scomparsa del sale doppio dal sistema quaternario) tocca quello di BA. 4 e non più quello di BS. La perfetta simmetria di queste relazioni apparisce anche più evidente dall'andamento delle curve nei diagrammi politermici.

Isoterme di 45°, 50°, 55°. — Queste isoterme sono importanti per i fenomeni di disidratazione del BS. 10 che si trasforma in BS. 5.

Gli invarianti VI, VII, VIII sono stati individuati direttamente coi soliti metodi: gli invarianti VIII'' e VIII''' sono stati ricavati per interpolazione dai diagrammi politermici nel modo che ora diremo.

Riportiamo intanto nelle tabelle IV, V e VI e nelle corrispondenti figure 4, 5 e 6 le tre isoterme.

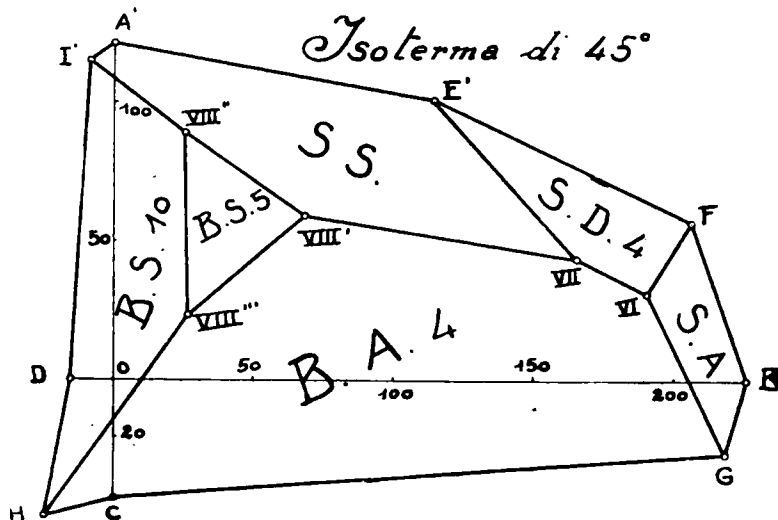



FIG. 4.

I punti VI e VII si vanno continuamente avvicinando: a 55° quasi si toccano. Frattanto il passaggio da BS. 10 a BS. 5 si è quasi complemente compiuto. Iniziatasi in *e* (41°.7) la comparsa di BS. 5, il campo di questo idrato si è già assai esteso a 45°, rimanendo però sempre della zona quaternaria. Come si ricava dallo studio dei sistemi ternari, questo campo giungerà a 49°.3 al punto I': qui coesisteranno BS. 10,

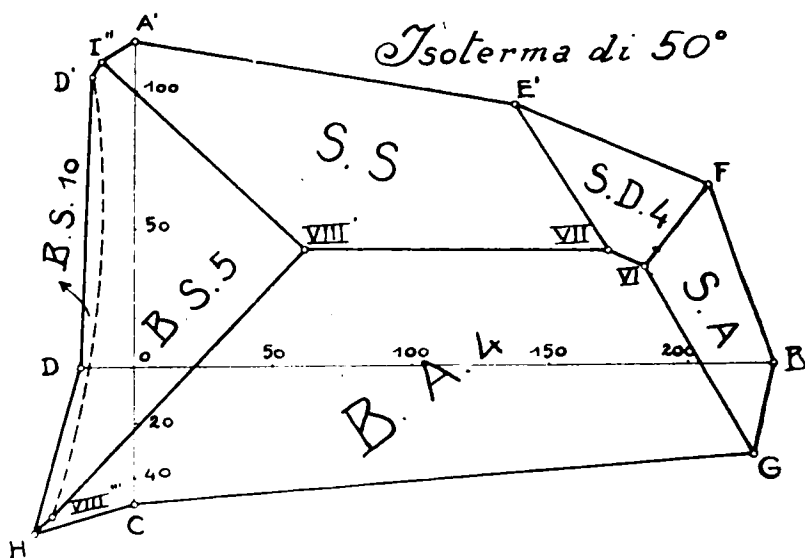



FIG. 5.

BS. 5, SS (vedi P. III ([1]) pg. 300): toccherà poi il punto H a 50°.55: e qui coesisteranno BS. 10, BS. 5, BA. 4 (v. P. I ([2]) pg. 258).

Per stabilire gli invarianti VIII'' e VIII''' ci si è serviti dei diagrammi politermici. In essi si sono riportati i punti *c* e *d* ricavati appunto dai sistemi ternari. Da questi si ha infatti:

Invarianti	Temperatura	Corpi di fondo	Composiz. della soluzione espressa in gr. equivalenti per 1000 gr. molecola di H_2O						
			Na_2SO_4	$Na_2B_4O_7$	$(NH_4)_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
c	49°.3	BS 10—BS.5—SS	112.09	12.399	—	—	124 489	112.09	12.399
d	50°.55	BS.10—BS 5—BA.4	—	37.689	60 894	60.894	37.689	—	98.583

La composizione del punto *e* è nota dalla tabella IV (41°.7). Congiungendo il punto *c* col punto *e* ed il punto *d* col punto *e* in ciascuno

([1]) Questa Gazzetta, **54**, 1. 298. ([2]) Questa Gazzetta, **54**, 1, 255

Temperatura 45°

TABELLA IV.

Inv.	Corpi di fondo	Composizione della soluzione espressa in gr. equiv. per 1000 gr. mol. di H_2O							
		$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
A'	SS	—	120.66	—	—	—	120.66	120.66	—
B	SA	225	—	—	—	225	—	225	—
C	BA.4	—	—	42.409	—	42.409	—	—	42.40[illegible]
D	BS.10	-	—	—	14.474	—	14.474	—	14.474
E'	SS—SD.4	114	100	—	—	114	100	214	—
F	SA—SD.4	206	57.70	—	—	206	57.70	263.70	—
G	SA—BA.4	218	—	26.50	—	241.50	—	218	26.50
H	BA.4—BS.10	—	—	49	25	49	25	—	74
I'	SS—BS.10	—	114.57	—	8.381	—	122.95	114.571	8.381
VI	SD.4—SA—BA.4	190.65	63	31	—	221.65	63	253.65	31
VII	SD.4—SS - BA.4	165.76	76,42	33.25	—	199.01	76.42	242.18	33.25
VIII'	SS—BA.4 BS.5	121.44	58.89	—	52.90	121 44	111.79	180.33	52.90
VIII"	SS--BS.10—BS 5 (int.)	58	89	—	32.50	58	121.50	147	32.50
VIII'''	BA.4—BS 10 BS.5 (int.)	93.50	23.50	—	66.50	93.50	90	117	66.50

Temperatura 50°

TABELLA V.

Inv.	Corpi di fondo	$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
A'	SS	—	118.81	—	—	—	118.81	118.81	—
B	SA	230.13	—	—	—	230.13	—	230.13	—
C	BA.4	—	—	49.625	—	49.625	—	—	49.625
D	BS.10	—	—	—	18.834	—	18.834	—	18 834
D'	BS.10 - BS.5 (int.)	—	105	—	14	—	119	105	14
E'	SS - SD.4	137.80	94.40	—	—	137.80	94.40	232.20	—
F	SA—SD.4	207.60	65.40	—	—	207.60	65.40	273.00	-
G	SA—BA.4	223.14	—	32.141	—	255.281	—	223.14	32 141
H	BA.4 - BS.10	—	—	60	37	60	37	—	97
I''	SS—BS.5	—	110.51	—	12.467	—	122.977	110.51	12.467
VI	SD.4—SA—BA.4	184.06	78.13	42.40	—	226.46	78.13	262.19	42.40
VII	SD.4—SS—BA.4	171.08	84.99	43.63	—	214.71	84.99	256.07	43.63
VIII'	SS—BA.4—BS.5	128.54	42.46	—	67.29	128.54	109.75	171	67.29
VIII'''	BA.4—BS.10—BS.5 (int.)	11.50	—	53.50	41.50	65	41.50	11.50	95

dei diagrammi si ottengono le curve (schematiche) VIII″ e VIII‴ dalle quali si può ricavare il contenuto di $NH_4^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $SO_4^{\cdot\cdot}$ e $B_4O_7^{\cdot\cdot}$ lungo tali curve, per qualunque temperatura compresa fra 50°.55 e 41°.7: raggruppando in sali si hanno così, nelle isoterme, i punti VIII″ e VIII‴.

Nel diagramma politermico in cui la f(t) è il contenuto in $NH_4^{\cdot}$, la curva VIII‴ si ottiene congiungendo il punto *e* col punto di ascissa rispondente a 49°.3 e di ordinata zero: infatti il contenuto in $NH_4^{\cdot}$, a 49°.3, è zero. Analogamente per la curva VIII‴ ed il punto *d*, nel diagramma politermico in cui per f(t) si è preso il contenuto in $SO_4^{\cdot\cdot}$. Quanto al punto D′ della isoterma di 50° e ai punti D′ e D″ di quella di 55° e di 55°.7, dove coesistono rispettivamente BS. 10, BS. 5, SS e BS. 10, BS. 5, BA. 4, essi sono ricavabili direttamente dai sistemi ternari.

Le curve VIII‴-D′ e D′—D″ delle isoterme di 50°, di 55° e di 55°.7 sono schematiche: non si è, cioè, determinato nessun punto intermedio, come del resto sono schematiche anche tutte le curve a due corpi di fondo del sistema quaternario; la curvatura accennata colla tratteggiata è quindi arbitraria. In modo analogo si stabilirono anche i punti IV′ e IV″ delle isoterme di 26° e di 30° rispondenti alla disidratazione di SS. 10, come accennammo a suo tempo (P. VI pg. 939).

Isoterma di 55°.7. — I dati riguardanti questa isoterma sono riuniti nella seguente tabella VII e fig. 7.

Fig. 6.

Inv.	Corpi di fondo	Composizione della soluzione espressa in gr. equiv. per 1000 gr. mol. di H_2O							
		$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
A'	SS	—	117.03	—	—	—	117.03	117.03	—
B	SA	234.91	—	—	—	234.91	—	234.91	—
C	BA.4	—	—	58.336	—	58.336	—	—	58.336
D	BS.10	—	—	—	25.229	—	25.299	—	25.229
D'	BS.10—BS.5 (int.)	—	57.40	—	19.255	—	76.655	57.40	19.255
D''	BS.10—BS.5 (int.)	—	—	57.29	48.79	57.29	48.79	—	106.08
E'	SS—SD.4	169.20	91.20	—	—	169.20	91.20	260.40	—
F	SA—SD.4	210	78	—	—	210	78	288	—
G	SA—BA.4	228	—	38	—	266	—	228	38
H'	BA.4—BS.5	—	—	74.73	52.86	74.73	52.86	—	127.59
I''	SS—BS.5	—	108	—	16.26	—	124.26	108	16.26
VI	SD.4—SA—BA.4	170.22	98.12	60.37	—	230.59	98.42	268.61	60.37
VII	SD.4—SS—BA.4	168.61	99.26	60.53	—	229.14	99.26	267.87	60.53
VIII'	SS—BA.4—BS.5	110.63	26.78	—	94.09	110.63	120.87	167.41	94.09

Temperatura 55°7

TABELLA VII.

Inv.	Corpi di fondo	$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	B_4O_7''
A'	SS	—	116.50	—	—	—	116.50	116.50	—
B	SA	236.11	—	—	—	236.14	—	236.14	—
C	BA.4	—	—	59.12	—	59.12	—	—	59.12
D	BS.10	—	—	—	27.03	—	27.03	—	27.03
D'	BS.10-BS.5 (int.)	—	51	—	21.50	—	72.50	51	21.50
D''	BS.10—BS.5 (int.)	—	—	52	48	52	48	—	100
E'	SS-SD.4	176.16	90.51	—	—	176.16	90.51	266.67	—
F	SA—SD.4	210.30	79	—	—	210.30	79.0	289.30	—
G	SA—BA.4	229	—	40	—	269.0	—	229.0	40.0
H'	BA.4—BS.5	—	—	76.26	53.25	76.26	53.25	—	129.51
I''	SS—BS.5	—	107.03	—	17	—	124.03	107.03	17.0
b	SD.4—SA—SS—BA.4	168.28	101.28	62.89	—	231.17	101.27	269.55	62.89
VIII'	SS—BA.4—BS.5 (estr.)	141.50	24.50	—	98	141.50	122.50	166	98.0

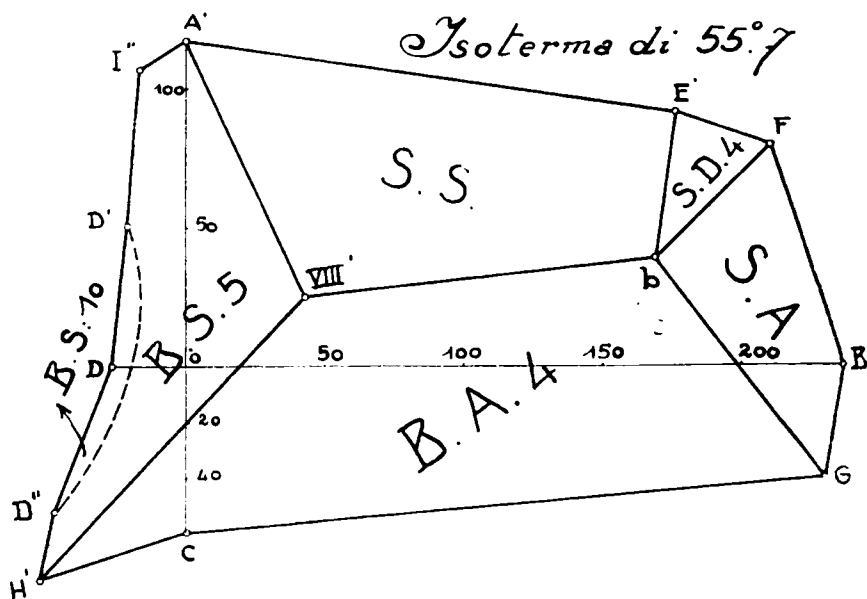



FIG. 7.
(N.B. - Il punto VIII' deve essere congiunto con I'' e non con A'. - Confr. isoterme precedenti)

Qui i punti VI e VII si riuniscono nel punto *b*, il sale doppio è per l'ultima volta in contatto con BA. 4 : dopo 55°.7 i due campi di SS e di S.A si toccheranno.

Frattanto il campo BS. 10 si è ancora ristretto intorno al punto nel quale si ridurrebbe tutto, a circa 60° (invariante assoluto del sistema binario borato sodico, acqua). Poichè a 59°.3 il campo del sale doppio si ridurrebbe ad un punto (unione di E' e di F), oltre a 60° il campo quaternario sarebbe partito in sole quattro zone : BS. 5, SS, BA. 4, SA: coppia stabile SS, BA.4.

PARTE VIII.

Diagrammi politermici.

Riuniamo ora in diagrammi politermici tutti i resultati ottenuti. Nella prima parte dello studio del sistema quaternario demmo già due diagrammi politermici parziali nei quali come f(t) si usarono il contenuto in $NH_4^{\cdot}$ e quello in $SO_4^{''}$ (confr. P. VI fig. 12 e 13). Diamo ora i diagrammi politermici per tutto il sistema, prendendo successivamente come f(t) il contenuto (espresso in gr. equiv. per 1000 gr. mol. di H_2O) di $NH_4^{\cdot}$ (fig. 8), $Na^{\cdot}$ (fig. 9), $SO_4^{''}$ (fig. 10), $B_4O_7^{''}$ (fig. 11).

FIG. 8.

Tabella VIII.

Invariante	Temperatura		Corpi di fondo	Composizione della soluzione in gr. equiv. per 1000 gr. mol. di H_2O			
				$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$SO_4^{\cdot\cdot}$	$B_4O_7^{\cdot\cdot}$
o	— 20°.15	Crioidrato quaternario	SA-BS10-BA-Gh.	172.0	13.90	183.50	2.40
o'	— 19°.34	» ternario	SA-BA.4-Gh.	181.969	—	179.528	2.441
n	— 19°.60	» quaternario	SA-SS.10-BS.10-Gh.	159.30	18.90	175.40	2.80
n'	— 19°.5	» ternario	SA-SS.10-Gh.	173.20	13.40	186.60	— (*)
m	— 16°.52	Comparsa del sale doppio (nel campo quaternario). . . .	SA-SS.10-SD.4-BS.10	158.92	18.71	174.70	2.93
m'	— 16°	Comparsa del sale doppio (nel campo ternario)	SA-SS.10-SD.4	173.60	13.50	187.10	— (*)
l	— 11°.02	Inizio dell'intervallo del sale doppio	SD.4-SA-BA.4-BS.10	180.10	9.60	187.0	2.70
h	25°.65	Disidratazione SS.10 (nel campo quaternario)	SS.10-SS-SD.4-BS.10	62.13	114.76	170.89	6
f	26°.5	Disidratazione SS.10 in presenza di SD.4	SS.10-SS-SD.4	57.2	114.6	171.8	— (*)
g	31°.9	Disidratazione SS.10 in presenza di BS.10	SS.10-SS-BS.10	—	127.843	124.06	3.783
i	38°.7	Fine dell'intervallo del sale doppio	SD.4-SS-BA.4-BS.10	118.45	100.22	182.18	36.49
e	41°.7	Trasformazione BS.10-BS.5 (nel campo quaternario). . . .	BS.10-BS.5-SS-BA.4	111.78	118.38	181.73	18.43
c	49°.3	Id. in presenza SS	BS.10-BS.5-SS	—	124.489	112.09	12.399
d	50°.55	Id. in presenza BA.4	BS.10-BS.5-BA.4	60.894	37.689	—	98.583
b	55°.7	Scomparsa del sale doppio nel campo quaternario	SA-SS-SD.4-BA.4	231.17	101.27	269.55	62.89
b'	59°.3	Id. dal campo ternario	SA-SS-SD.4	212.0	87.0	299.0	— (*)

(*) *Dawson*, loc. cit.

Alla costruzione dei diagrammi servono naturalmente tutti i dati contenuti nelle varie isoterme descritte in questa e nelle note precedenti (come inversamente alcuni dei dati delle isoterme sono stati tolti per interpolazione da questi diagrammi) ma crediamo opportuno di riunire nella Tabella VIII i punti fondamentali, cioè i dati che riguardano gli invarianti assoluti.

E' da notare prima di tutto, paragonando i quattro diagrammi, come si abbia, di regola, un rovesciamento delle curve tra i due in cui f(t)

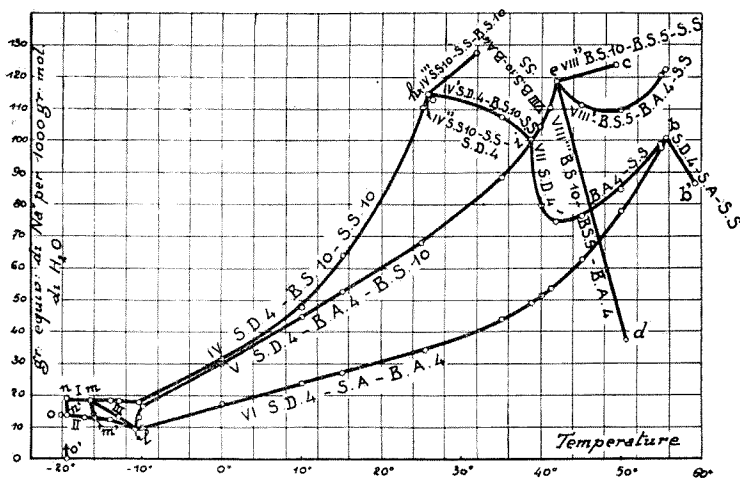



FIG. 9.

è $NH_4^{\cdot}$ e $SO_4^{''}$ e i due in cui f(t) è $Na^{\cdot}$ e $B_4O_7^{''}$. Nelle curve nelle quali si ha un contenuto maggiore di $NH_4^{\cdot}$ e $SO_4^{''}$, se ne ha un minore di $Na^{\cdot}$ e $B_4O_7^{''}$ e inversamente; cosicchè, per esempio, la curva VI decorre sopra la V nei due diagrammi e sotto negli altri due. Il decorso della IV e della IV' per $SO_4^{''}$ e $B_4O_7^{''}$ è però assai singolare rispetto a quanto si ha negli altri due diagrammi.

I fenomeni di disidratazione del solfato sodico e del borace sono contrassegnati da una variazione di andamento delle curve in tutti e quattro i diagrammi (curve IV IV' (punto *h*) e VIII VIII' (punto *e*), variazione che è fortissima nelle curve dei cationi. Sono interessanti anche alcune disposizioni simmetriche degli invarianti ternari rispetto ai quarnari ad essi collegati, che appariscono subito dall'ispezione dei diagrammi. Naturalmente da questi fatti, benchè certo connessi profonda-

mente coi rapporti di solubilità, non si possono trarre delle regole, perchè questo è per ora l'unico diagramma politermico completo di una doppia decomposizione che ci sia noto: e tali regole potrebbero, forse, trarsi dal paragone di questi diagrammi riguardanti coppie reciproche di sali presentanti diversi rapporti di solubilità. Per la stessa ragione nessuna generalizzazione è da trarre con sicurezza dai fenomeni di incongruenza che tuttavia si manifestano con perfetta regolarità attraverso tutto il sistema. Esaminando infatti i dati riportati nelle varie tabelle

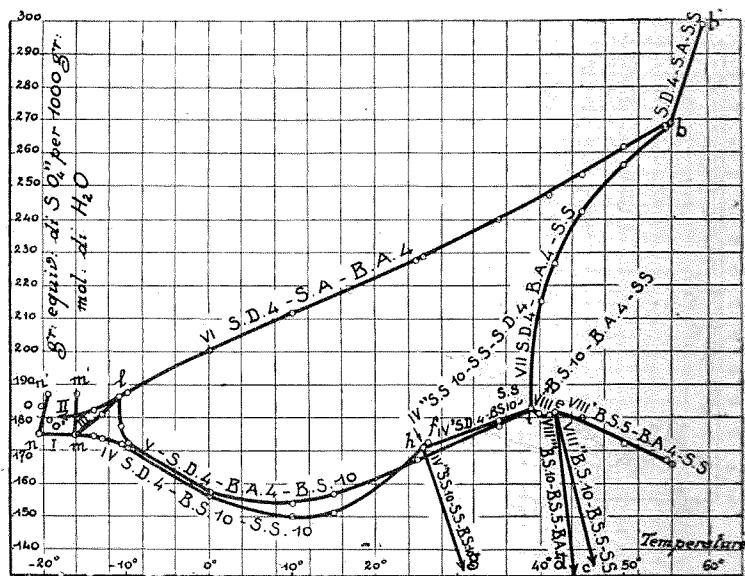



FIG. 10.

di questa e delle note precedenti (P. V e VI), si vede come siano incongruenti le soluzioni delle curve II, V e VIII e si può osservare come queste curve siano tutte contrassegnate dal fatto che compariscono in esse i due sali meno solubili (BS e BA) accanto ad un terzo sale, che è SA nella curva II la quale si trova nella zona dove è stabile la coppia SA-BS, è SD. 4 nella curva V che si trova nella zona dove non è stabile nessuna coppia, ed è SS nella curva VIII che si trova nella zona dove è stabile la coppia SS-BA. Lungo le altre curve, dove appariscono sempre due dei sali più solubili, si hanno sempre soluzioni congruenti. Per la IV e per la VII si ha però da notare un fatto: le soluzioni di

esse sono congruenti, ma nelle soluzioni si ha un eccesso di SA, mentre nel corpo di fondo (dove si ha SS, SD. 4 e un borato) c'è un eccesso di SS: per la IV questo accade da —16°.32 a + 20° circa: da 20° a 35° non si ha più questa sorta di inversione: a 35° ricomincia, e continua fino a 38°.7 dove alla IV subentra la VII: per la VII l'inversione è

FIG. 11.

costante attraverso tutta la curva. Questa inversione ha forse un importanza secondaria, ma i fenomeni di incongruenza no, e la regolarità sopra descritta potrebbe essere significativa: ripetiamo però che solo la conoscenza di molti di questi diagrammi politermici per diversi tipi di coppie reciproche potrebbe permettere qualche generalizzazione.

Esaminando ora uno qualunque dei quattro diagrammi e paragonandolo con quello schematico della fig. 8 della parte IV, costruito in base a sole determinazioni termometriche e a considerazioni teoriche, si vede come i rapporti fra le varie curve siano identici nello schema

allora costruito e in quelli ottenuti in base alle ricerche di solubilità. Naturalmente in questi ultimi si ha il vero andamento delle curve, che non era in alcun modo prevedibile a priori.

Abbiamo detto in principio le ragioni per le quali non si è andati oltre l'isoterma di 55° 7: d'altronde, stabilito il diagramma fino a questa temperatura, il sistema risulta studiato completamente attraverso tutta la doppia decomposizione: da 55°.7 in poi, lungo ta curva che uscirebbe da *b* e lungo il prolungarsi della VIII', non si avrebbero più, nelle isoterme, che due invarianti principali, mantenendosi stabile la coppia SS BA, e si arriverebbe in questo modo all'ebollizione. Abbiamo detto due invarianti principali; infatti è da prevedere che prima della temperatura di ebollizione si determinerebbe qualche altro fenomeno di disidratazione e si avrebbero quindi dei tatti simili a quelli visti lungo la disidratazione del solfato sodico e del borace.

E' superfluo, dopo la determinazione delle singole isoterme, e dopo quanto fu detto a proposito del diagramma schematico 8 della P. IV, che illustriamo ancora il succedersi dei vari fenomeni: vogliamo solo notare come tutto apparisca chiaro, simmetrico e si potrebbe dire profondamente logico attraverso i diagrammi potitermici che danno un quadro evidentissimo della doppia decomposizione nelle sue tre fasi: stabilità di una coppia, sospensione della doppia decomposizione lungo l'intervallo del sale doppio, stabilità dell'altra coppia.

Riassunto e Conclusioni.

Studiati i sistemi ternari (P. I. II e III) [3], nella P. IV [4] si è iniziato lo studio del sistema quaternario fissando termometricamente gli invarianti assoluti quali si potevano prevedere da considerazioni teoriche. I risultati di tali esperienze ci hanno permesso di stabilire in quali zone di temperature fossero stabili le due coppie e si è potuto così costruire un diagramma politermico schematico.

Allora si è proceduto alle ricerche di solubilità e da queste alla costruzione delle isoterme. Questo studio è stato condotto nella parte V [5] dalle temperature crioidratiche all'inizio dell'intervallo del sale doppio, nella P. VI [6] nell'intervallo del sale doppio, nella P. VII al disopra dell'intervallo del sale doppio.

[3] Questa Gazzetta, 54, 1, 257, 283, 298. [4] Questa Gazzetta, 54. 1. 323.
[5] Questa Gazzetta. 54. 2, 919. [6] Questa Gazzetta, 54, 2, 934.

Coi dati ottenuti così, si sono costruiti i diagrammi politermici, prendendo come f(t) le concentrazioni ioniche, diagrammi i quali riproducono, quanto a disposizione delle curve, il diagramma schematico costruito in base alle ricerche termometrice, ma danno poi il vero andamento delle varie curve: da essi apparisce in piena evidenza lo svolgersi di tutta la coppia decomposizione, i fenomeni della comparsa e della scomparsa del sale doppio e quelli della disidratazione dei due sali. Si sono constatate varie regolarità sia nelle posizioni reciproche di alcune curve ternarie rispetto alle quaternarie ad esse collegate, sia nei fenomeni di incongruenza delle soluzioni.

Praticamente i diagrammi ottenuti potrebbero servire a regolare con tutta precisione la preparazione del borace da borato ammonico e solfato sodico, qualora quest'ultimo sale si trovasse in determinate circostanze più conveniente in confronto per esempio del cloruro sodico, sull'impiego del quale nella preparazione del borace fu altra volta riferito (7).

Ma qualche importanza ci sembra che questo studio abbia anche dal punto di vista teorico, perchè esso rappresenta per ora, a quanto ci è noto, l'unico caso in cui la teoria delle coppie reciproche si è potuta applicare completamente attraverso tutta una doppia decomposizione. Nei lavori fin qui comparsi si hanno infatti soltanto alcune isoterme limitate a singole zone, ma in nessun caso si erano potuti costruire diagrammi politermici completi.

Con quelli qui ottenuti si conferma e anzi si estende il diagramma teorico dato da Meyerhoffer e Saunders nel lavoro fondamentale (8). «Sulle coppie reciproche di sali». A proposito di esso i due Autori dicono: «wenn wir auch in unserem Falle keinen experimentellen Beleg dafür finden konnten, so sind wir doch der Ueberzeugung, dass die Verhältnisse in allgemeinen so liegen, wie sie durch die nachstehende Figur zum Ausdruck gebracht werden» (pg. 459).

Questa prova che gli Autori suddetti non poterono avere nel caso da loro studiato, nè — per quanto ci è noto — fu poi trovata anzi cercata in altri casi, risulta dalle presenti ricerche. Anzi, oltre ad una conferma, si ha in certo modo anche un completamento del diagramma di Meyerhoffer e Saunders, perchè in questo non sono accennate tutte le relazioni delle curve dell'intervallo del sale doppio con quelle delle altre zone del diagramma, relazioni che nel nostro studio appariscono invece tutte sperimentalmente chiarite. Il caso si può ritenere anche

(7) Questa Gazzetta, 51, 2, 1. (8) Z. phys. Chem., 28, 453 (1899).

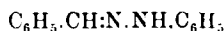
largamente illustrativo perchè ai fatti della doppia decomposizione si sovrappongono qui anche quelli di idratazione, svolgentisi per un sale (il solfato sodico) nell'intervallo del sale doppio, per un altro (il borato sodico) fuori dell'intervallo del sale doppio.

Vi è però un'altra osservazione da fare. Il diagramma ipotetico di Meyerhoffer e Saunders trova la sua conferma nelle presenti ricerche. Ma rimane da vedere se in una doppia decomposizione compiicata dalla formazione di un sale doppio, quel diagramma è l'unico possibile. È teoricamente pensabile che non sia così. Spero di poter prossimamente tornare su questo punto che sto esaminando sperimentalmente. La questione potrebbe avere qualche importanza dal punto di vista della teoria generale delle coppie reciproche.

Pisa. — Laboratorio di Chimica generale della R Università. Settembre 1924.

RASTELLI G. — Sul contegno di alcuni fenilidrazoni sciolti in solventi alogenati.

Già nel 1886 Minunni studiando l'ossidazione per mezzo dell'ossido giallo di mercurio del benzalfenilidrazone [1]:

$$C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5$$

osservò che questa sostanza sciogliendosi nel cloroformio dà una soluzione gialla che dopo pochi minuti diventa di color violetto intenso.

Detto A. non investigò ulteriormente questo fenomeno, ma constatò che le reazioni di ossidazione da lui studiate avvengono egualmente. E' però da notare che in soluzione cloroformica l'ossidazione avviene in un modo un po' diverso che non in soluzione eterea poichè in questa non si osserva nessun cambiamento di colore. Così Minunni (l. c.) ottenne in soluzione cloroformica i due composti:

$C_6H_5.C:N.NH.C_6H_5$ $C_6H_5.CH:N.N.C_6H_5$	$C_6H_5.CH:N.N.C_6H_5$ | $C_6H_5.CH.N.N.C_6H_5$
deidrobenzalfenilidrazone	dibenzaldifenilidrotetrazone

unitamente a rilevanti quantità di prodotti resinosi, mentre in soluzione eterea solo deidrobenzalfenilidrazone e piccole quantità di prodotti resinosi. Il fenomeno del cambiamento di colore della soluzione clorofor-

[1] Questa Gazzetta. 26, I, 416. e 22, 228.

mica del benzalfenilidrazone non si limita a questo solo caso. Da una serie di prove che ho eseguito con diversi idrazoni e con diversi solventi posso dire che i fenilidrazoni di molte aldeidi danno il fenomeno in questione, mentre i fenilidrazoni dei chetoni non danno nulla di notevole; così dicasi per i metilfenilidrazoni tanto delle aldeidi che dei chetoni.

I solventi che ho usato sono i seguenti:

Cloroformio, tetracloruro di carbonio, bromoformio, percloroetilene, diclorobromometano; cloruro di etilene, bromuro di etilene, ed i principali bromuri e ioduri alcoolici. Ho usato anche altri solventi non alogenati svariati ma ho notato che solo quelli alogenati sono in grado di determinare il cambiamento di colore. I risultati ottenuti in queste prove sono qui sotto riportati:

Sostanza	colore della soluz. in solv. alog.	Osservaz.	Sostanza	colore della soluz. in solv. alog.	Osserv.
Fenilidrazoni delle aldeidi			Metilfenilidrazoni delle aldeidi		
benzoica	violetto	solubile	benzoica	giallo	solubile
toluica	violetto	»	anisica	giallo	solubile
anisica	violetto	»	piperonilica	giallo	solubile
piperonilica	violetto	»			
vanillica	violetto	»	azine delle ald.		
cuminica	violetto	»	benzoica	giallo	solubile
p.aminobenzoica	legg. viol.	poco solub.	anisica	giallo	solubile
p. ossibenzoica	legg. viol.	»	piperonilica	giallo	solubile
p.nitrobenzoica	giallo	solubile			
cinnamica	giallo	»			
del benzofenone	giallo	»			
del chetone di Michler	giallo	»			
dell'ac. acetilgliossil.	giallo	»			
dell'ac. piruvico	giallo	»			

Di tutti i solventi presi in esame il più pronto a dare la colorazione violetta è il bromoformio, poi seguono in ordine decrescente il cloroformio e il diclorobromometano. Molto meno pronti sono gli altri solventi. Le colorazioni ottenute coi solventi clorurati sono di un violetto assai simile a quello delle soluzioni acquose di permanganato i solventi bromurati danno un colore violetto porpora.

L'azione della luce non ha efficacia per il cambiamento di colore: soluzioni fatte e mantenute al buio si colorano egualmente dopo un certo tempo. Il fenomeno è accelerato dal calore purchè non si oltrepassi una certa temperatura (p. es. la soluzione di benzalfenilidrazone in bromoformio presenta la massima intensità di colore verso i 60°).

L'umidità è dannosa: scuotendo le soluzioni violette in presenza di aria umida il colore sparisce immediatamente e la soluzione ritorna gialla.

Il passaggio del colore dal giallo chiaro al violetto intenso, si manifesta prima alla superficie libera del liquido poi si estende a tutta la soluzione. Ciò è dovuto all'azione dell'ossigeno dell'aria poichè soluzioni fatte e mantenute in atmosfera di anidride carbonica pura non diventarono violette.

Il residuo dell'evaporazione delle soluzioni violette è formato dal prodotto primitivo inalterato e da traccie di prodotti di ossidazione.

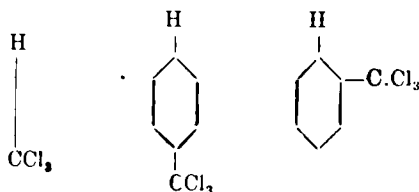
Questi non hanno influenza alcuna sul determinare la comparsa del colore violetto, poichè sciogliendo in cloroformio (o in bromoformio) il deidrobenzalfenilidrazone e il dibenzadifenilidrotetrazone si ottengono soluzioni giallo chiaro e che si mantengono tali. Devesi dunque ritenere che l'azione dell'ossigeno sia soltanto catalitica.

La soluzione cloroformica violetta del benzalfenilidrazone lasciata a sè per circa 15 giorni in un palloncino chiuso lascia separare una piccolissima quantità di deidrobenzalfenilidrazone che ho riconosciuto ai caratteri fisici e al punto di fusione.

Resta così escluso che il colore violetto delle soluzioni in oggetto sia dovuto a prodotti di ossidazione. Data l'instabilità dei composti violetti (basta scuotere le soluzioni in presenza di aria umida per scomporli), non resta che interpretarli come prodotti di addizione labili tra fenilidrazone e solvente alogenato.

Svariati tentativi per separare qualche prodotto di addizione riuscirono vani: vi riuscii in parte nel modo qui sotto descritto.

Secondo la regola di Angeli due sostituenti nel gruppo benzolico in posizione orto o para si comportano chimicamente come se fossero direttamente attaccati fra loro, così il cloroformio si può confrontare al fenilcloroformio:

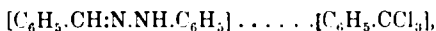
H — CCl_3 . H — C_6H_4 — CCl_3 H — C_6H_4 — $C.Cl_3$

E infatti scaldando cautamente una soluzione di benzaltenilidrazone in fenilcloroformio ho ottenuto una soluzione violetta; questa raffreddata rapidamente ha lasciato separare dei fini cristalli violetti (se non si raffredda rapidamente si ottiene invece una resina verde). Il composto filtrato, lavato con fenilcloroformio e seccato si presenta in cristallini violetto scuri molli fusibili a 65-67° alterabilissimi. All'aria e nel vuoto perdono acido cloridrico fornendo una resina verde solubile in alcool con una colorazione pure di un bel verde intenso. Assai verosimilmente trattasi della stessa resina verde ottenuta da Ciusa durante lo studio dell'azione dell'acido cloridrico gassoso su alcuni idrazoni [2].

A causa della grande instabilità di questo composto violetto non ho potuto ottenerne un'analisi esatta; tuttavia la determinazione dell'azoto mi ha dato i seguenti risultati:

Sost. gr. 0,0794 N cc. 4,4 a 16° e 757 mm.

Azoto trovato 6,43 %.

La percentuale dell'azoto che si calcola per la formula:

$$[C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5] \ldots\ldots [C_6H_5.CCl_3],$$

nella quale il rapporto tra le molecole dei componenti è di 1 : 1, è 7,10.

Per i composti formati da:

a) 1 mol. di fenilidrazone con 2 mol. di fenilcloroformio;

b) 2 mol. di fenilidrazone con 1 mol. di fenilcloroformio i valori calcolati per le percentuali dell'azoto sono rispettivamente 2 % e 9 % circa.

Sembra dunque assai probabile che il colore violetto delle soluzioni sia dovuto alla formazione di prodotti di addizione.

Per determinare il peso molecolare dei composti sopra detti sono ricorso a determinazioni crioscopiche. Queste apparivano preferibili a

(2) Questa Gazzetta 52. I, 132.

quelle ebullioscopiche evitandosi di alterare col calore i prodotti di addizione. Ho usato come solvente il bromoformio che solidifica a circa 8°.

Poichè la soluzione dell'idrazone nel bromoformio è dapprima gialla e poi violetta, ho eseguito determinazioni dei pesi molecolari sulla stessa soluzione prima e dopo il cambiamento di colore. Questo cambiamento avviene nel bromoformio secco con tale rapidità da non lasciare il tempo per determinare il valore di Δ delle soluzioni gialle. Se però il bromoformio contiene traccie di umidità (ciò che si ottiene lasciando aperta all'aria la bottiglia per dieci minuti) si arriva a fare anche tale determinazione.

Determinazione del peso molecolare del benzalfenilidrazone in bromoformio.

Soluzione gialla:

Bromoformio gr. 53,2870; sost. gr. 0,1986; Δ = 0,24.

P. M.: trov. 155; calc. 196.

Il risultato non è molto preciso a causa dell'umidità contenuta nel bromoformio. Impiegando bromoformio secco e operando con sufficiente rapidità ho ottenuto i seguenti risultati:

bromoformio gr. 24,6706; sost. gr. 0,1772;

soluzione già leggermente violetta	Δ = 0,46	p. m. = 244
soluzione violetta dopo 24 ore	Δ = 0,33	p. m. = 312
soluzione violetta dopo 36 ore	Δ = 0,25	p. m. = 413

p. m. calcolati { per la molecola semplice = 196
per la molecola doppia = 392 }

Come si vede la soluzione gialla dà il peso molecolare semplice, mentre la soluzione violetta dà il peso molecolare doppio [3].

Questi risultati confermano la presenza nelle soluzioni violette di prodotti formati evidentemente da due molecole di fenilidrazone.

Le molecole di solvente che entrano a far parte del complesso non sono determinabili con le esperienze su esposte.

Ho osservato che facendo una soluzione di benzalfenilidrazone in benzolo e a questa aggiungendo cloroformio (o bromoformio) si manifesta egualmente dopo un certo tempo la solita colorazione violetta.

[3] In queste determinazioni ho usato per il bromoformio la costante K = 144 (Ampola e Manuelli questa Gazzetta **25**, 2, 191) che per l'occasione ho anche espressamente controllata.

Così se si mescolano in diverse proporzioni soluzioni ad eguale concentrazione molecolare di cloroformio in benzolo e di fenilidrazone in benzolo, si formerà il prodotto di addizione, e ne seguirà la diminuzione della concentrazione molecolare e quindi dei valore dei Δ.

Determinando perciò il valore dei Δ di siffatte mescolanze opportunamente scelte si potrà conoscere il rapporto di combinazione fenilidrazone: cloroformio.

Cloroformio e benzalfenilidrazone in soluzione benzolica.

Soluzioni equimolecolari in volume (così fatte per comodità di esperienza):

a) Cloroformio gr. 1,1950 (= 0,01 gr. mol.) portati al volume di 100 cc. con benzolo Δ = 0,63;

b) Benzalfenilidrazone gr. 1,9612 (= 0,01 gr. mol.) portati al volume di 100 cc. con benzolo Δ = 0,63.

Volumi eguali di queste soluzioni conterranno egual numero di molecole. Per le loro mescolanze comunque fatte osserveremo prima della formazione del prodotto di addizione lo stesso abbassamento, dopo la combinazione il valore di Δ sarà evidentemente diminuito. Il rapporto fra il volume delle due soluzioni corrispondenti a quella mescolanza che fornisce il minimo di abbassamento del punto di congelamento, esprimerà altresì il rapporto di combinazione tra benzalfenilidrazone e cloroformio.

cc. di soluz. di fenilidr.	cc. di soluz. di cloroform.	Rapporto		Valore di Δ nella		Osservazioni
		fenilidraz.	cloroform.	soluz. gialla	soluzione violetta	
15	5	3	1	0.63	0,48	Le soluzioni violotte corrispondono alle soluzioni gialle esaminate 48 ore dopo effettuata la mescolanza
10	5	2	1	0,63	0,47	
10	10	1	1	0.63	0,46	
5	10	1	2	0.63	0,49	
5	15	1	3	0.63	0,47	un po' torbida

Come si vede il Δ minimo si trova per il rapporto molecolare 1 : 1. A scopo di conferma ho fatto analoghe determinasioni usando bromoformio invece che cloroformio.

Bromoformio e benzalfenilidrazone in soluzione benzolica.

Soluzioni equimolecolari in volume:

a) Bromoformio gr. 2.5277 (= 0,01 gr. mol.) portati al volume di 100 cc. con benzolo Δ = 0,61;

b) Benzalfenilidrazone gr. 1,9612 (= 0,01 gr. mol.) portati al volume di 100 cc. con benzolo Δ = 0,61.

cc. di soluz. di fenilidraz.	cc. di soluz. di bromofor	Rapporto		Valore di Δ nella soluzione		Osservazioni
		fenilidr.	bromofor.	gialla	violetta	
15	5	3	1	0,61	0,51	Le soluzioni violette furono esaminate 6 ore dopo effettuata la mescolanza
10	5	2	1	0.61	0,50	
10	10	1	1	0,61	0 50	
5	10	1	2	0,61	0,53	
5	15	1	3	0,61	0,53	

Anche qui si ha un minimo di abbassamento per il rapporto 1 : 1. Ho eseguito altre determinazioni su mescolanze in cui i rapporti tra le quantità di soluzioni componenti variano con minore discontinuità. I risultati sono esposti nella seguente tabella.

a) Soluzione di bromoformio in benzolo Δ = 0,55.

b) Soluzione di benzalfenilidrazone in benzolo Δ = 0,55.

cc. di soluzione di		Valore di Δ della		Osservazioni
fenilidrazone	bromoformio	soluz. gialla	soluz. violetta	
15	1	0,55	0,48	
15	2	0,55	0.46	
15	3	0,55	0,46	
15	5	0,55	0,45	un po' torbida
15	6	0,55	0,48	
15	7	0,55	0,48	
15	8	0,55	0,48	
15	9	0,55	0,46	
15	10	0.55	0.47	
15	12	0,55	0,46	
15	13	0.55	0,46	
15	15	0,55	0,45	

Anche qui notasi un minimo per il valore di Δ corrispondente al rapporto 1 : 1.

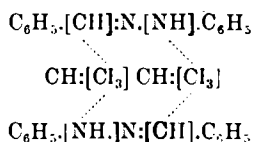
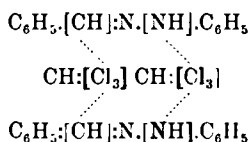
Dal confronto del risultato dell'analisi del composto tra benzalfenilidrazone e fenilcloroformio col risultato della determinazione del peso molecolare del benzalfenilidrazone in bromoformio e coi risultati delle serie di determinazioni crioscopiche su riferite, si vede chiaramente come queste convergano verso un'unica conclusione e cioè che la comparsa del colore violetto neile soluzioni di alcuni fenilidrazoni in solventi alogenati sia dovuto alla formazione di prodotti di addizione.

Il rapporto di combinazione tra fenilidrazone e cloroformio (o bromoformio) sarebbe dunque di 1 : 1 e poichè il benzalfenilidrazone in soluzione bromoformica violetta è doppio, così il prodotto di addizione

dovrà essere tormato da due molecole di fenilidrazone e da due molecole di clorotormio (o bromoformio).

Ora avendo constatato, come ho già accennato, che il fenomeno sopra descritto non è presentato nè dai fenilidrazoni dei chetoni, nè dai metilfenilidrazoni, nè dalle azine, ma soltanto dai fenilidrazoni delle aldeidi, così per i punti di attacco delle valenze secondarie che determinano la formazione del composto complesso è logico ammettere che siano interessati tanto il gruppo NH dell'idrazina quanto il gruppo CH: del residuo aldeidico.

Sono possibili pertanto due tipi di combinazione isomerici fra loro che p. es. per il composto fra benzalfenilidrazone e cloroformio corrisponderebbero alle seguenti formule :

$$\begin{array}{c} C_6H_5.[CH]:N.[NH].C_6H_5 \\ CH:[Cl_3]\ CH:[Cl_3] \\ C_6H_5:[CH]:N.[NH].C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5.[CH]:N.[NH].C_6H_5 \\ CH:[Cl_3]\ CH:[Cl_3] \\ C_6H_5.[NH.]N:[CH].C_6H_5 \end{array}$$

Cosi è anche facile intendere perchè quei fenilidrazoni di aldeidi che hanno già impegnata la valenza secondaria del gruppo —NH— in un complesso interno non possono fornire i prodotti di addizione con cloroformio: e ciò spero illustrare in una prossima nota.

È mia intenzione studiare i composti violetti su descritti in rapporto all'assorbimento ottico (¹).

Su queste ricerche spero fare presto altra comunicazione poichè ho osservato fra gli idrazoni studiati in questo lavoro che danno soluzioni cloroformiche violette solo quelli che sono anche fototropi. Questo parallelismo verrebbe in appoggio alla teoria chimica della fototropia e per questo l'argomento non mi sembra privo di interesse.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Giugno 1924.

(¹) Cfr. *Hantzsch*, Ber.. **55**. 953.

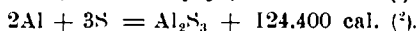
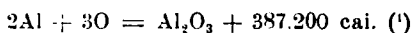
LEVI G. R. e NATTA G. — Azione del solfuro di alluminio sopra alcuni composti organici.

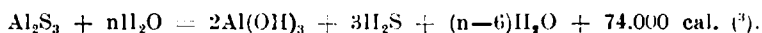
Nella letteratura del solfuro di alluminio ed in quella dei principali composti organici solforati (mercaptani, solfuri ecc.) non si trovano indicazioni sulla azione di questo solfuro sui principali composti organici (alcooli, eteri, fenoli ecc.). A priori si può pensare che l'azione del solfuro di alluminio si possa esplicare in tre diversi modi: *a*) azione condensante analoga a quella dei sali anidri dell'alluminio con gli alogeni; *b*) azione disidratante con formazione di ossido di alluminio ed eliminazione di acido solfidrico; *c*) azione solforante per sostituzione dell'ossigeno con lo zolfo. Si può anche presumere che tali azioni possano essere contemporanee.

Dai risultati preliminari esposti in questa nota risultano esempi del tipo *b) e c)* mentre finora non abbiamo avuto occasione di constatare alcuna azione condensante specifica del solfuro di alluminio.

Per i composti alifatici sperimentati è stata constatata prevalentemente azione solforante e come concomitante anche eventuale azione disidratante mentre per i composti aromatici si è osservato sinora essenzialmente azione disidratante.

La sostituzione dello solfo con l'ossigeno del solfuro di alluminio trova facile spiegazione dal confronto dei rispettivi calori di formazione dell'ossido e del solfuro essendo il primo assai superiore:

$$2Al + 3O = Al_2O_3 + 387.200 \text{ cal. } (^1)$$
$$2Al + 3S = Al_2S_3 + 124.400 \text{ cal. } (^2).$$

L'azione disidratante trova spiegazione nel forte sviluppo di calore che si origina per azione dell'acqua sul solfuro di alluminio:

$$Al_2S_3 + nH_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S + (n-6)H_2O + 74.000 \text{ cal. } (^3).$$

Fra i metodi di sintesi dei mercaptani che trovano qualche analogia con quello descritto in questo lavoro ricordiamo quello di Plotni-

(1) *Richards J.* Franklin Inst. **139**, 295. (2) *Sabatier*, Compt. rend. **90**. 819.
(3) *Sabatier*, loc. cit.

kow [4] che adopera come sostanze solforanti i prodotti di addizione dell'acido solfidrico col bromuro di alluminio e come sostanze organiche i bromuri alchillei.

Per azione dell'acetilene sull'acido solfidrico in presenza di catalizzatori si forma accanto a tiofene una certa quantità di mercaptano [5] mentre da alcool e solfuro di carbonio su ossido di titanio [6] si ottengono anche considerevoli quantità di mereaptano.

Il metodo di R. L. Kramer ed E. Emmet Reid [7] di preparazione dei mercaptani è quello che come rendimenti più si avvicina al nostro. Questi AA. hanno ottenuto delle rese rispettivamente del 41 e 35 per cento in metil ed etil mercaptano facendo passare su della pomice all'ossido di torio convenientemente preparata e riscaldata a 380° i vapori di alcool ed acido solfidrico in rapporti equimolecolari.

Recentemente K. Kindler e F. Finndorf [8] hanno preparato le tioamidi utilizzando come sostanza solforante il solfuro di alluminio.

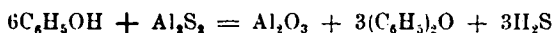
1. Gli idrocarburi della serie aromatica (benzolo, toluolo ecc.) sino a temperature non molto superiori al punto di ebollizione non reagiscono col solfuro di alluminio. A temperature più elevate (800-900°) il benzolo in vapore condotto su pezzi di solfuro di alluminio subisce una parziale decomposizione e si formano prodotti di condensazione con contemporaneo svolgimento di acido solfidrico e deposito di carbone. Tra i prodotti che si formano abbiamo separato per distillazione frazionata o cristallizzazione con solventi, difenile, fenantrene, trifenilene ecc. ma non composti solforati; però tale condensazione del benzolo, a parte la formazione di acido solfidrico, avviene anche, come è ben noto, in assenza di solfuro di alluminio per presenza di corpi porosi inerti per es. pietra pomice.

I rendimenti sono circa eguali nei due casi per es. in due prove di confronto si ottennero gr. 6,94 di difenile in presenza di solfuro di alluminio e gr. 6,79 in presenza di pietra pomice su gr. 40 di benzolo alla stessa temperatura di 800°. Praticamente le due azioni si possono ritenere eguali per quanto dal punto di vista chimico non si possa dire che esse si equivalgono esattamente; l'idrogeno che nel solfuro di alluminio dà acido solfidrico nel caso della pietra pomice o deve eliminarsi allo stato libero o come idrocarburi più idrogenati del benzolo.

2. Ben diverso è il comportamento dei composti ossigenati sia della serie grassa che di quelli della serie aromatica. Un esempio di

[4] Journal Russ. Phys. Chem. Ges. **45**, **1162** e **48**, **1896**. [5] F. P. 524958 del 30-6-1920 e Cent. Blat. II, 204 (1922). [6] *F. A. Gilfillan*, J. Am. Chem. Soc. **44**, 1323 (1922). [7] J. Am. Chem. Soc. **43**, 880 (1921). [8] Ber. **54**, **1079**.

azione semplicemente disidratante è quella esercitata sui fenoli o naftoli a temperatura relativamente bassa per es.:

$$6C_6H_5OH + Al_2S_3 = Al_2O_3 + 3(C_6H_5)_2O + 3H_2S$$

che equivale alla eliminazione di una molecola di acqua da due molecole di fenolo. La reazione si completa in breve tempo a temperatura anche un po' inferiore a quella di ebollizione del fenolo. Il rendimento in etere fenilico è elevato ed il prodotto si ricava facilmente puro per semplice distillazione; se l'azione del solfuro di alluminio in eccesso viene prolungata si ottengono composti di condensazione più complessi di aspetto resinoso che si decompongono ad alta temperatura senza fondere.

3. Importante è l'azione del solfuro di alluminio sugli alcooli della serie grassa, azione che avviene prevalentemente secondo lo schema:

$$3ROH + Al_2S_3 = Al_2O_3 + 3\ RSH$$

I vapori dell'alcool furono fatti passare attraverso un tubo convenientemente riscaldato e contenente uno strato di solfuro di alluminio in pezzi per una lunghezza di circa 40 cm. La quantità di alcool usata in ogni operazione fu di 40-50 gr. introdotto in un intervallo di circa 3 ore; i prodotti venivano condensati in un serpentino immerso in ghiaccio e sale. Dal prodotto così raccolto venivano separati i varii componenti per distillazione frazionata identificandoli poi come mercapturi di mercurio. Le singole porzioni distillate furono anche analizzate per determinazione iodometrica (9). E' da osservare come in queste operazioni si possa adoperare sia un solfuro di alluminio in massa porosa che un prodotto fuso e compatto; per la rapidità della reazione è preferibile un prodotto un poco poroso.

Riportiamo sotto i rendimenti in mercaptano e solfuro etilico a diverse temperature:

Temperatura 1)	Alcool inalterato %	Mercaptano etilico %	Solfuro etilico %	Composti a punto di ebol. super. %
150-200°	—	tracce	—	—
200-250°	17.5	12.5	tracce	—
260-310°	14.3	41.6	10.7	2.1
310-360°	2.9	39.1	18.5	5.5

(9) *Kimball, Kramer* e *Emmet Reid*, J. Am. Chem. Soc. **43** 1199 (1921).

Operando a temperature inferiori a 300° si formano dei composti alluminio organici che vengono trascinati dai vapori e vanno a condensarsi nei tubi dando facilmente luogo ad ostruzioni.

A temperature superiori ai 300° tale inconveniente non si verifica; si possono scomporre facilmente qnesti composti facendoli passare su lana di vetro o amianto riscaldati. Mentre a basse temperature si ritrova parte dell'alcool inalterato e perciò facilmente ricuperabile in pratica, a temperature più elevate esso viene quasi totalmente decomposto dal solfuro di alluminio con produzione di acido solfidrico e di idrocarburi. Operando più rapidamente e cioè facendo passare la stessa quantità di alcool in un'ora di tempo si ebbe a 300° il seguente risultato :

Alcool inalterato 40 %, mercaptano 43 %, solfuro etilico assente; a 330° :

Alcool inalterato 37,8 %, mercaptano 46 %, solfuro etilico esente.

In tali condizioni perciò oltre ad ottenere un mercaptano assente di solfuro si ha il vantaggio di riottenere l'alcool che non ha reagito.

Operando nelle condizioni della tabella I) l'alcool metilico diede a 300° 40-45 % di metilmercaptano e 15 % di solfuro metilico: l'alcool propilico normale a 310° diede 32,5 di propilmercaptano p. eb. 67-68° e 7,5 % di solfuro propilico p. eb. 142° e 11,3 % di alcool propilico inalterato. Il propilmercaptano identificato attraverso il suo mercapturo di mercurio $HgS(C_3H_7)_2$ p. f. 68° è dotato in minimo grado dell'odore tipico di queste sostanze.

I rendimenti in mercaptani sopra riportati sono nettamente superiori a quelli del metodo catalitico di Kramer e Emmet Reid (loc. cit.) ed il procedimento è notevolmente più semplice dal punto di vista pratico.

4. Gli eteri ossidi degli alcooli reagiscono facilmente col solfuro di alluminio sostituendo l'ossigeno con lo zolfo e dando origine ai corrispondenti solfuri alchilici. In condizioni analoghe a quelle usate per gli alcooli abbiamo ottenuto a temperature sensibilmente superiori i seguenti risultati :

Temperatura	Etere etilico inalt. %	Solfuro etilico %	Composti a punto di eboll. superiore %
300-330°	67.5	23.1	1.0
350-375°	35.0	44.0	1.5
400-425°	10.1	11.5	3.0

La reazione procede assai regolarmente, il solfuro etilico è praticamente puro per semplice distillazione. Riutilizzando l'etere inalterato per successive operazioni si ha una resa dell'80 % rispetto all'etere impiegato a temperature intorno a 350°; anche qui come per i mercaptani a temperature più elevate si formano prodotti gassosi che abbassano il rendimento.

Riferiremo, a seguito delle presenti ricerche, sull'azione del solfuro di alluminio su altre sostanze organiche ossigenate.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del Regio Politecnico. Aprile 1924

CHARRIER G. e BERETTA A. — Nitroazobenzoli.

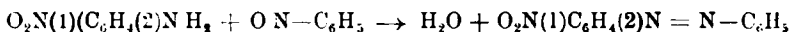
Dei tre isomeri nitroazobenzoli, mentre sono definitivamente conosciuti il meta- e il para derivato, sono ancora discordanti i dati della letteratura per quanto riguarda l'ortoderivato. Quest'ultimo infatti venne descritto dapprima da Janovsky (1) come una sostanza ottenuta per nitrazione dell'azobenzolo, fusibile a 127°, riconosciuta poi più tardi da Werner e Stiasny (2) invece come un miscuglio di p-nitroazobenzolo, paradinitro azobenzolo e paranitroazossibenzolo e quindi preparato da Bamberger e Hübner (3) per azione dell'anilina sull'o-nitronitrosobenzolo. Questi chimici lo descrissero come costituito, cristallizzato dall'alcool, da prismi appiattiti lucentissimi di color rosso-arancio cupo, fusibili a 70,5-71°, senonchè recentemente Cusmano (4) ottenne per riduzione catalitica dell'o nitro-azossibenzolo un o-nitro-azobenzolo in lamine esagonali allungate lucenti di color rosso-sangue, fusibile a 105-106°. Data questa differenza tra i due o-nitroazobenzoli di Bamberger e di Cusmano, abbiamo creduto utile di tentare la preparazione dell'o-nitro-azobenzolo facendo agire il nitrosobenzolo sull'o-nitroanilina con una reazione analoga a quella di Bamberger per la sintesi del m-nitroazoderivato.

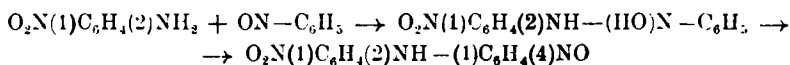
Inoltre abbiamo pure studiato quantitativamente la formazione del m-nitroazobenzolo allo scopo di trovare un metodo di preparazione più conveniente di quelli noti del m-aminoazobenzolo, che doveva risultare

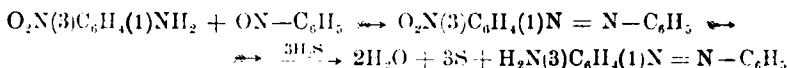
(1) Monatsh., **7**, 129 (1887). (2) Ber., **32**, 3257 (1899). (3) Ber., **36**, 3818 (1903). (4) Questa Gazzetta, **51**, I, 68 (1921).

facilmente dal m-nitroderivato corrispondente con un riducente adatto che lasciasse inalterato l'azogruppo.

Il p-nitroazobenzolo ottenuto da Bamberger e Hübner [5] per azione dell'anilina sui p-nitronitrosobenzolo, venne preparato da noi con ricavo soddisfacente facendo agire il nitrosobenzolo sulla p-nitroanilina. Abbiamo confermato il punto di fusione dato dai succitati chimici e colla riduzione in p-aminoazobenzolo ne risultò dimostrata con certezza la costituzione. Per azione del nitrosobenzolo sull'o nitroanilina, mentre si sperava che la reazione procedesse secondo l'equazione:

$$O_2N(1)(C_6H_4(2)NH_2 + ON-C_6H_5 \rightarrow H_2O + O_2N(1)C_6H_4(2)N = N-C_6H_5$$

colla formazione dell'o-nitroazocomposto, si ottenne invece per trasposizione semidinica del prodotto primario di addizione, come abbiamo già posto in evidenza in una Nota precedente [6], un derivato difenilaminico, la o nitro-p'nitrosodifenilamina secondo gli schemi:

$$O_2N(1)C_6H_4(2)NH_2 + ON-C_6H_5 \rightarrow O_2N(1)C_6H_4(2)NH-(HO)N-C_6H_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow O_2N(1)C_6H_4(2)NH-(1)C_6H_4(4)NO$$

Il m nitroazobenzolo, ottenuto dapprima dal m-nitro-p-amino azobenzolo allo stato impuro da Meldola e Hanes [7] che gli attribuirono il punto di fusione 82-83°, venne poi preparato da Bamberger e Hübner [8] sia per azione del nitrosobenzolo sulla m-nitranilina, che per azione dell'anilina sul m-nitronitrosobenzolo. Noi abbiamo ottenuto il m-nitroazobenzolo col metodo di Bamberger dalla m-nitranilina e nitrosobenzolo con ricavo pressochè quantitativo confermandone il punto di fusione a 96° e abbiamo potuto trasformarlo con ottimo rendimento mediante riduzione con solfuro sodico in m-amino-azobenzolo, dimodochè questa reazione può venir utilmente impiegata come metodo di preparazione del m-aminoazobenzolo:

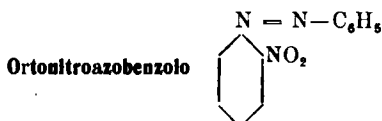
$$O_2N(3)C_6H_4(1)NH_2 + ON-C_6H_5 \rightarrow O_2N(3)C_6H_4(1)N = N-C_6H_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow \xrightarrow{3H_2S} 2H_2O + 3S + H_2N(3)C_6H_4(1)N = N-C_6H_5$$

È notevole il fatto che abbiamo già messo in evidenza in un altro lavoro [9], a proposito della trasformazione delle dinitroarilazodiarila-

(5) Ber., **36**, 3811 (1903). (6) Rend. Accad. Lincei, **33**, II, 170 (1924). (7) Ber., **29**, R. 661 (1896). (8) Ber., **36**, 3811 (1903). (9) Questa Gazzetta, **53**, 729 (1923).

mine in nitroaminoarilazodiarilamine con solfuro sodico, che questo riducente in quantità adegnata e in condizioni adatte non esercita alcuna azione sull'azogruppo, per cui è possibile passare agevolmente con esso da un nitro- ad un amino-azoderivato.

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione con Bolognesi I. e Maggi C. M.)

Ortonitroazobenzolo

Per tentare la sintesi dell'o-nitroazobenzolo dalla o-nitranilina e nitrosobenzolo abbiamo sciolto in un miscuglio di 30 gr. di acido acetico glaciale e 10 gr. di alcool etilico gr. 15 di o-nitranilina e gr. 13 di nitrosobenzolo. Lasciando a sè per cinque a sei giorni la soluzione al riparo dalla luce alla temp. di 30 35°, si nota subito la separazione di una sostanza cristallizzata di color rosso cupo, che va aumentando. Ripetendo le prove anche in condizioni un po' diverse per concentrazione della soluzione e per temperatura si ottiene sempre la stessa sostanza; se però si riscalda a temp. superiore a 50° si formano molte resine e riesce difficile la purificazione del prodotto. Il ricavo di questa sostanza, che dapprima si ritenne per o-nitroazobenzolo, è però sempre piccolo e non supera nelle condizioni le più favorevoli il 30 % del teorico.

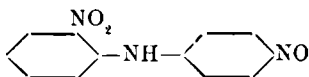
La sostanza cristallizza benissimo dall'alcool e dopo alcune cristallizzazioni mostra il punto di fusione costante a 175°.

trov. % : C 59,54 ; H 3,92 ; N 17,08.

per $C_{12}H_9N_3O_3$ calc. : 59,25 ; 3,70 ; 17,29.

Il composto risulta dall'analisi e dalle reazioni costituito da o-nitro-p'-nitroso difenilamina:

NO_2

—NH— NO

In acido solforico concentrato la o-nitro-p'-nitrosodifenilamina si scioglie con colorazione rosso ciliegia e per diluizione rimane in solu-

zione con color giallo ranciato. È pure solubile negli idrati alcalini con colorazione rosso-ranciata intensa.

Ossidata in soluzione acetica glaciale con perossido d'idrogeno (1 gr. in 100 cc. di ac. acetico glaciale + 10 cc. di peridrolo Merk) la o nitro p'-nitroso-difenilamina, per riscaldamento all'ebollizione di circa 10 minuti, si trasforma completamente in o,p'-dinitrodifenilamina che cristallizza dall'alcool in aghi di color rosso ranciato, fusibili a 217° secondo i dati della letteratura ([10]).

trov. %: N 16,21.

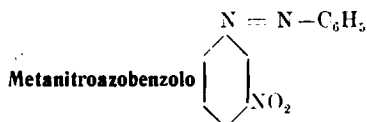
per $C_{12}H_9N_3O_4$ calc. : 16,21.

La o nitro p'-nitrosodifenilamina, riscaldata vicino all'ebollizione con acido nitrico diluito a metà (D. = 1,20 circa) nella proporzione di 1 gr. del composto per circa 100 cc. dell'acido, si trasforma in o,p,p'-trinitro-difenilamina, che cristallizza dall'acido acetico in aghi prismatici ben sviluppati, di color giallo citrino, fusibili a 186-187° secondo i dati della letteratura ([10]).

trov. %: N 18,61.

per $C_{12}H_8N_4O_6$ calc. : 18,42.

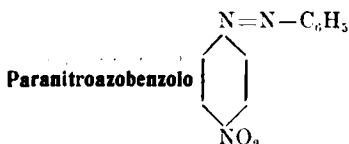
Dalle nostre ricerche risulta che la o-nitro-p'-nitroso-difenilamina è l'unico prodotto che si possa isolare nell'azione del nitroso benzolo sulla o-nitro-anilina, non formandosi affatto, come si poteva prevedere, l'o-nitroazobenzolo.

Metanitroazobenzolo $N = N-C_6H_5$ (anello benzenico con NO_2)

Se si sciolgono a caldo gr. 13,8 di meta-nitroanilina in gr. 100 di ac. acetico glaciale e si aggiungono gr. 11,7 di nitrosobenzolo, si ottiene una soluzione di color verde che lasciata a sè a temperatura ambiente per 60 ore, separa una massa cristallina di color giallo ranciato. Il liquido, da cui vengono separati questi cristalli, precipita per moderata diluizione con acqua una nuova porzione della sostanza meno pura. Cristallizzando questo prodotto ripetutamente dall'alcool, si ha una sostanza ben cristallizzata in aghi giallo ranciati fusibile a 96°, che si riconosce per m-nitroazobenzolo $O_2N(3)C_6H_4(1)N_2-C_6H_5$, perchè si tra-

([10]) *P. Juillard*, Bull., [3] **33**, 1181, 1182 (1905).

sforma per riduzione con solfuro sodico in m aminoazobenzolo, fusibile a 62°. Il ricavo in m-nitroazobenzolo in questa reazione è molto soddisfacente e può superare anche il 90 % del teorico, qualora si eviti un riscaldamento troppo spinto durante la soluzione e si lavorino con cura le acque madri.

m-aminoazobenzolo $H_2N(3)—C_6H_4(1)N_2C_6H_5$. — Si può passare dal m-nitroazobenzolo al m-aminoazobenzolo con rendimento pressochè quantitativo riducendo il primo con solfuro sodico col procedimento seguente: gr. 11 di m-nitroazobenzolo si sciolgono all'ebollizione in gr. 35 di alcool etilico a 95° e alla soluzione si aggiunge di colpo una soluzione di gr. 17,5 di solfuro sodico cristallizzato in cc. 17,5 di acqua. Si inizia una vivace reazione, la quale si completa nello spazio di mezz'ora circa. Dopo raffreddamento si ha il m-aminoazobenzolo, sotto forma di una massa cristallina che si separa dalla ligroina in aghi ranciati, fusibili a 62°. Dalle acque madri della riduzione si può avere per diluizione con acqua ancora una notevole parte di prodotto. La caratterizzazione del m aminoazobenzolo venne eseguita condensandolo col cloruro di picrile, col quale forma come è noto [11] la 2,4,6-trinitro 3'-fenilazodifenilamina, che cristallizza dall'acido acetico in finissimi aghi di color giallo, fusibili a 212°.

Paranitroazobenzolo $N{=}N{-}C_6H_5$ (in para) NO_2

Se si riscaldano gr. 13,8 di p-nitranilina, gr. 11,7 di nitrosobenzolo e gr 140 di acido acetico glaciale a bagno maria sino ad ottenere soluzione completa e si lascia a sè il miscuglio della reazione per 72 ore, dalla soluzione di color rosso bruuo scuro si separa un prodotto cristallino di color rosso chiaro, che ricristallizzato dall'alcool si ha in finissime pagliette, di color rosso salmone, che si riconoscono per paranitroazobenzolo $O_2N(4)C_6H_4(1)N_2C_6H_5$ per il punto di fusione 135°, che corrisponde ai dati della letteratura [12] e per la sua riducibilità con solfuro sodico a paraaminoazobenzolo.

[11] Questa Gazzetta, **53**, 871 (1923). [12] *Bamberger* e *Hubner*, Ber., **36**, 3811 (1903).

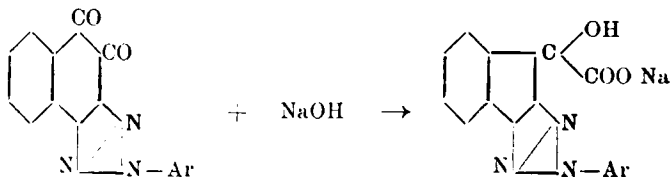
p aminoazobenzolo dal p-nitroazobenzolo. — Riscaldando all'ebollizione una soluzione di gr. 11 di p-nitroazobenzolo in 150 gr. di alcool di 95° e aggiungendovi di colpo una soluzione di gr. 17,5 di solfuro sodico cristallizzato in gr. 17,5 di acqua, si ha una viva reazione che viene completata alla fine con circa mezz'ora di riscaldamento su b. m. bollente. Dopo raffreddamento si ha una parte del p aminoazobenzolo prodottosi in cristalli giallo-ranciati, mentre la maggior parte si precipita con acqua dalle acque madri. Ricristallizzato dall'alcool diluito, il p-aminoazobenzolo si fonde a 127° secondo i dati della letteratura e si caratterizza inoltre condensandolo con m dinitroclorbenzolo, col quale forma la 2,4-dinitro 4' fenilazo difenilamina, che come è noto ([13]) si separa dall'acido acetico glaciale in aghi prismatici di color rosso vivo, fusibili a 176°.

Pavia. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Giugno 1924.

CHARRIER G. e GALLOTTI M. — Acidi fenilen-2-N-ariltriazolilenglicolici.

La grande analogia che esiste tra gli ortochinoni 2-N-aril-α, β-naftotriazolici e il fenantrenchinone si estende pure alla reazione colle soluzioni alcaline diluite che col fenantrenchinone conduce, come è noto, all'acido difenilenglicolico ([1]).

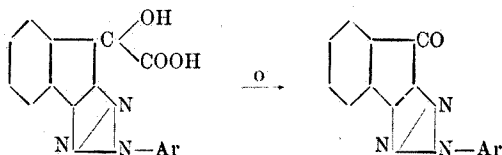
Nelle stesse condizioni i 2-N arilnaftotriazolchinoni danno un acido fenilen-2-N-ariltriazolilenglicolico secondo lo schema:

CO CO N N—Ar + NaOH → C(OH)(COO Na) N N—Ar

La reazione è pure analoga a quella che si effettua col benzile con

([13]) *Walther* e *Lehmann*, J. prakt. chem. [2] 69. 42 (1904); Questa Gazzetta, 53, 738 (1923).

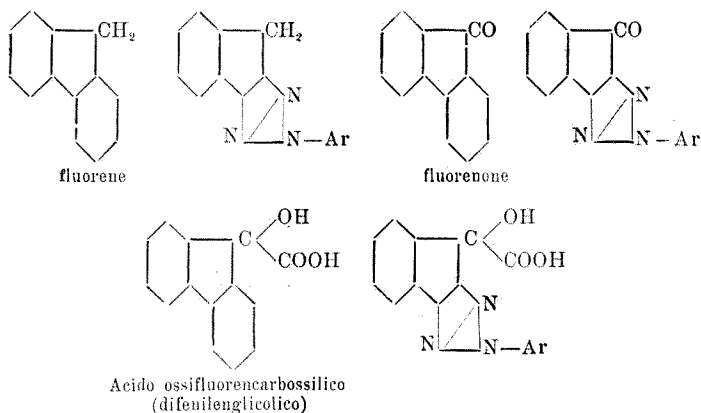
([1]) *Baeyer* e *Caro*, Ber. 10. 125 (1877); *Anschütz* e *Japp*, Ber. 11, 212 (1878); *Anschütz* e *Schultz*, Ann. 196, 47 (1879).

formazione di acido difenilglicolico ([2]) e analogamente a quanto è stato ammesso per il fenantrenchinone deve essere preceduta dalla formazione del sale sodico dell'idrochinone azzurro-verdastro il cui colore si nota infatti nel primo tempo della reazione.

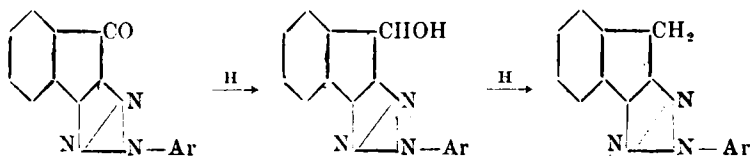
Gli acidi fenilen-2-N-ariltriazolilen-glicolici sono sostanze bianche, molto sensibili alla luce che le colora rapidamente in giallo vivace, che si fondono con decomposizione e che si ossidano facilmente in corpi di color giallo chiaro, che probabilmente sono i derivati chetonici corrispondenti formantisi secondo l'equazione:

Danno sali sodici ben cristallizzati e pochissimo solubili in acqua, i quali sono anch'essi fototropi e comunicano alle soluzioni la proprietà di dare viva schiuma. La loro soluzione è leggermente fluorescente. Sono da considerarsi come derivati eterociclici analoghi del fluorene:

fluorene

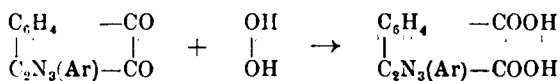
fluorenone

Acido ossifluorencarbossilico
(difenilenglicolico)

All'idrocarburo eterociclico fondamentale analogo del fluorene si potrà giungere per riduzione del chetone eterociclico analogo del fluorenone secondo lo schema:

([2]) *Liebig*, Ann. **25**, 25 (1838); *Zinin*, Ann. **31**, 329 (1839); *E. Fischer*, Ber. **14**, 326 (1881).

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CO-C}_2\text{N}_3\text{-N-Ar} \xrightarrow{H} \text{C}_6\text{H}_4\text{-CHOH-C}_2\text{N}_3\text{-N-Ar} \xrightarrow{H} \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_2\text{N}_3\text{-N-Ar}$$

Per azione del calore i sali sodici degli acidi fenilen-2-N-aril-triazolilenglicolici perdono anzitutto l'acqua di cristallizzazione e quindi danno un sublimato cristallino di color giallo arancio intenso, che dalle ricerche preliminari pare analogo del dibifenilenetene ottenuto dapprima da De La Harpe e Van Dorp ([3]) e poi studiato da altri ([4]).

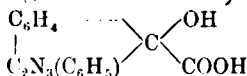
Per azione del perossido di idrogeno in soluzione acetica i 2-N-aril-α, β naftotriazolchinoni si trasformano per apertura di un nucleo nella posizione del ponte in acidi 2-N-ariltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilici secondo una reazione generale degli ortochinoni contenenti il gruppo —CO—CO— come ponte:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \text{—CO} \\ | \qquad\quad | \\ C_2N_3(Ar)\text{—CO} \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ | \\ OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_4 \text{—COOH} \\ | \\ C_2N_3(Ar)\text{—COOH} \end{array}$$

E' questo il quarto metodo con cui possono venir ottenuti gli acidi 2-N-ariltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilici, consistendo gli altri tre nell'ossidazione colla soluzione alcalina di permanganato potassico delle arilazo-β-naftilamine, dei 2-N-aril-α, β-naftotriazoli e dei 2-N-aril-α, β-naftotriazolchinoni ([5]).

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione con Vitale C.).

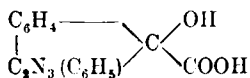
Acido fenilen-2-N-feniltriazolilenglicolico.

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_2N_3(C_6H_5) \end{array} \!\!>\! C \!<\! \begin{array}{l} OH \\ COOH \end{array}$$

Riscaldando all'ebollizione 10 gr. di 2-N-fenil-α, β-naftotriazol chinone finamente polverizzati con litri 2,5 di soluzione di idrato sodico

([3]) Ber. 8, 1049 (1875). ([4]) *Graebe* e *Mantz*, Ber. 25, 3146 (1892); Ann. 290. 238 (1896); *Graebe e Stindt*, Ann. 291, 1 (1896); *Weissgerber*, Ber. 34, 1661 (1901).
([5]) Questa Gazzetta, 53, 820 (1923); 54, 650 (1924).

al 5 % per mezz'ora, si nota la trasformazione del chinone in una sostanza colorata intensamente in azzurro verdastro, la quale, prolungando ancora per un'altra mezz'ora l'ebollizione, si discioglie in gran parte sotto forma di sale sodico dell'acido fenilen-2-N-feniltriazolilenglicolico. Rimane indisciolta una piccola parte della sostanza azzurra, che lavata con acqua si idrolizza facilmente nell'idrochinone eterociclico scolorandosi; quest'ultimo poi rapidamente per autossidazione riforma il chinone.

Il filtrato all'ebollizione si acidifica a caldo con un lieve eccesso di acido cloridrico e si ha un precipitato di color bianco giallognolo che dopo lavaggio su filtro e disseccamento vien purificato attraverso al sale di sodio. Questo si scioglie discretamente nell'acqua a caldo formando viva schiuma e si separa per raffreddamento. Decolorando ogni volta con carboraffina si ha con due cristallizzazioni il sale perfettamente puro. Dalla soluzione del sale sodico così purificato si ha l'acido libero allo stato puro con lieve eccesso di acido cloridrico. E' costituito da minutissime pagliette incolore che si colorano rapidamente in giallo alla luce e che sono pochissimo solubili nell'acqua, nel benzolo, nel cloroformio e nella ligroina. Si sciolgono di più nell'alcool, nell'acido acetico e nello xilolo, ma con questo trattamento pare avvengano trasformazioni, che stiamo studiando. L'acido così ottenuto si decompone senza fondere verso 135°. All'analisi disseccato nel vuoto sull'acido solforico ha fornito risultati corrispondenti alla composizione di un acido fenilen-2-N-feniltriazolilenglicolico:

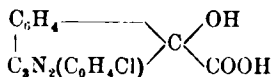
$$\begin{array}{l} C_6H_4 \text{———} \\ | \qquad\qquad\qquad \Big\rangle C \Big\langle {OH \atop COOH} \\ C_2N_3\,(C_6H_5) \end{array}$$

		C	H	N
trov. %	:	65,41 ;	3,99 ;	14,27.
per $C_{16}H_{11}N_3O_3$ calc.	:	65,52	3,75	14,33.

L'acido fenilen-2-N-feniltriazolilenglicolico dà un prodotto di ossidazione di color giallo chiaro, che non abbiamo ancora potuto ottenere allo stato di purezza, che è costituito probabilmente dal chetone fenilen-2-N-feniltriazolilenico analogo del fluorenone. Il sale di sodio $C_{16}H_{10}N_3O_3Na.4H_2O$ cristallizza dall'acqua in forma di minutissime pagliette lucenti fusibili a 200° circa, anch'esse molto sensibili alla luce: per esposizione alla luce diretta, si colorano istantaneamente in giallo, alla luce diffusa assumono pure più lentamente colorazione gialla ben marcata.

		H_2O	Na
trov. %	:	18,80 ;	6,07.
per $C_{16}H_{10}N_3O_3Na.4H_2O$ calc.	:	18,60	5,94.

Per azione del calore il sale sodico si decompone lasciando un residuo di carbonato sodico e dando un sublimato di color giallo arancio, di cui si prosegue lo studio.

Acido fenilen-2-N-p.clorfeniltriazolilenglicolico.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_2N_2(C_6H_4Cl) \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$$

Riscaldando all'ebollizione 10 gr. di 2-N-p.clorfenil-α, β-naftotriazolchinone con una soluzione di idrato sodico al 5 % in eccesso (circa 2500 cc.) per un'ora, si notano gli stessi fenomeni osservati nell'azione della soluzione diluita di idrato sodico sul 2-N fenil-α, β-naftotriazolchinone precedentemente descritti e si ha una soluzione da cui si separa per filtrazione una piccola quantità di sostanza azzurra, che non è altro che il sale sodico dell'idrochinone corrispondente al chinone messo a reagire. Il filtrato decomposto a caldo con acido cloridrico fornisce il derivato dell'acido glicolico corrispondente al precedente. Dopo lavaggio ed essicamento si scioglie nella quantità necessaria di soluzione di carbonato sodico all'ebollizione, e dopo aver decolorato con carboraffina si ha per raffreddamento il sale sodico dell'acido in aghi ben sviluppati o in pagliette lucenti a seconda della concentrazione delle soluzioni.

L'acido messo in libertà dalla soluzione del sale sodico puro con acido cloridrico, è costituito da pagliette bianche, fusibili con decomposizione a 197-198°, molto sensibili alla luce. Disseccato all'aria pare contenga due molecole di acqua di cristallizzazione

trov. %: H_2O 9,10.

per $C_{16}H_{10}N_3O_3.2H_2O$ calc. : 9,90.

ma la determinazione non è completamente attendibile perchè alla temperatura di 115-120° necessaria per l'eliminazione dell'acqua pare si inizii una parziale decomposizione dell'acido. Disseccato nel vuoto sull'acido solforico conc. diventa anidro.

trov. %: N 12,67 ; Cl 10,71.

per $C_{16}H_{10}N_3O_3Cl$ calc. : 12,82 10.82.

L'acido fenilen-2-N-p.clorfeniltriazolilenglicolico è pochissimo solubile in acqua; si scioglie anche poco nel benzolo, cloroformio e benzina di petrolio; è più solubile a caldo nell'acido acetico glaciale, nel-

l'alcool e nello xilolo, ma bollito con tali solventi pare non si mantenga inalterato.

Un saggio acidimetrico dell'acido idrato eseguito colla soluzione $^n/_{10}$ di idrato sodico (indicatore fenolftaleina) ha portato a risultati confermanti la formola data. Gr. 0,3558 di acido idrato consumarono in questo saggio cc. 10,2 di soluzione $^n/_{10}$ di idrato sodico, corrispondenti a gr. 0,0408 di NaOH.

trov. % : NaOH (6) 11,18.

per $C_{16}H_{10}N_3O_3Cl.2H_2O$ calc. : 11,00.

Sale di sodio $C_{16}H_9N_3O_3ClNa.4H_2O$. — Si ottiene sciogliendo l'acido corrispondente in soluzione diluita di carbonato sodico, decolorando con carboraffina e filtrando bollente: dal filtrato per raffreddamento si separa in lunghi aghi setacei o in pagliette lucenti bianche a seconda della temperatura e concentrazione delle soluzioni il sale sodico pochissimo solubile in acqua fredda. Si fonde a 252° decomponendosi.

trov. % :	H_2O 16,65 ;	Na 5,36 ;	Cl 8,37 ;	N 9,75.
per $C_{16}H_9N_3O_3ClNa.4H_2O$ calc. :	17,08	5,45	8,41	9,96.

E' molto sensibile alla luce e si colora rapidamente in giallo esposto alla luce diretta, più lentamente alla luce diffusa. Le soluzioni diluite agitate danno abbondante schiuma.

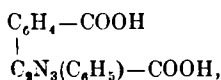
Ossidazione dei 2-N-aril-α, β-naftotriazolchinoni con soluzione acetica di perossido di idrogeno.

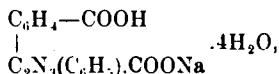
Se si riscaldano a bagnomaria per mezz'ora gr. 2,5 di 2 N-fenil α, β-naftotriazolchinone con 10 cc. di acido acetico glaciale e 3 cc. di soluzione di perossido di idrogeno al 30 % alla temperatura di 90 95° e quindi si aggiungono altri 3 cc. di perossido di idrogeno al 30 % prolungando il riscaldamento per un'altra mezz'ora, si nota che la soluzione acetica dapprima colorata in giallo arancio intenso, si scolora completamente.

Per aggiunta di acqua si ha un precipitato bianco, il quale si tratta con soluzione diluita di carbonato sodico a caldo. Si filtra e si mette in libertà dal filtrato con acido cloridrico l'acido formatosi nell'ossidazione. Questo si può cristallizzare dall'acqua e si ha subito in cristalli

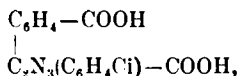
(6) Grammi di idrato sodico richiesti teoricamente per la neutralizzazione di 100 grammi di acido idrato.

ben formati fusibili a 242° e che si riconoscono facilmente per acido fenil-2-N feniltriazolil-O_2-dicarbossilico:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-COOH \\ | \\ C_2N_3(C_6H_5)-COOH, \end{array}$$

oppure lo si può trasformare colla quantità necessaria di idrato sodico, sciogliendolo in alcool di 65-70°, in sale monosodico:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-COOH \\ | \\ C_2N_3(C_6H_5).COONa \end{array} .4H_2O,$$

che si riconosce alla caratteristica forma dei cristalli e al punto di fusione 325°. Dal sale monosodico si ha poi con acido cloridrico l'acido puro, fusibile a 242°.

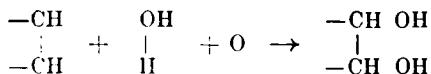
Trattando nelle stesse condizioni prima descritte il 2-N-p.clorfenil-α, β naftotriazolchinone con soluzione acetica di perossido di idrogeno avviene una trasformazione analoga e si ottiene collo stesso procedimento l'acido fenil-2-N-p.clorfeniltriazolil-O_2 dicarbossilico:

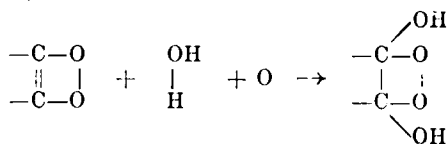
$$\begin{array}{l} C_6H_4-COOH \\ | \\ C_2N_3(C_6H_4Cl)-COOH, \end{array}$$

fusibile a 264-265°.

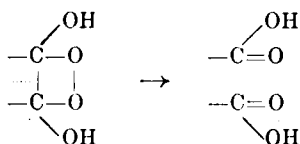
Pavia. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Giugno 1924.

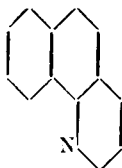
CHARRIER G. e BERETTA A. — Ossidazione di ortochinoni.

La reazione di ossidazione che si effettua facendo agire la soluzione alcalina diluita di permanganato potassico sugli ortochinoni può interpretarsi per la maggior parte di questi corpi ammettendo un meccanismo di addizione analogo a quello che si verifica col legame etilenico:

$$\begin{array}{l} -CH \\ \vdots \\ -CH \end{array} + \begin{array}{l} OH \\ | \\ H \end{array} + O \rightarrow \begin{array}{l} -CH\ OH \\ | \\ -CH\ OH \end{array}$$

e in tal caso dev'essere preceduta dall'addizione di due ossidrili al gruppo chinonico:

$$\begin{array}{c} -C-O \\ \| \quad | \\ -C-O \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ | \\ H \end{array} + O \rightarrow \begin{array}{c} \quad /OH \\ -C-O \\ | \quad \vdots \\ -C-O \\ \quad \backslash OH \end{array}$$

Sarebbe perciò da ammettersi una preventiva trasposizione della forma chinoide in forma benzoide, e in un secondo tempo si produrrebbe la scissione del legame di perossido, mentre contemporaneamente si staccherebbero fra loro i due atomi di carbonio, formandosi i due carbossili:

$$\begin{array}{c} \quad /OH \\ -C-O \\ | \quad | \\ -C-O \\ \quad \backslash OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \quad /OH \\ -C=O \\ \\ -C=O \\ \quad \backslash OH \end{array}$$

La primaria formazione dei due carbossili con rottura dell'anello chinonico è quanto abbiamo potuto osservare per la massima parte degli ortochinoni studiati e non si limita soltanto agli ortochinoni derivanti dagli idrocarburi aromatici, ma si estende anche a quelli eterociclici, come già venne dimostrato, ad esempio, da uno di noi (¹) per il 2-N-fenil-α,β-naftotriazolchinone e come si sa che avviene per i derivati azinici, ad esempio, per il naftofenazinchinone derivante dalla angolare naftofenazina (²) e si potrà probabilmente verificare anche per gli ortochinoni derivabili dalle naftochinoline angolari, ad esempio dalla α-naftochinolina:

N

che possiedono il cosidetto ponte e costituiscono sistemi eterociclici a tre anelli perfettamente paragonabili al sistema triciclico fenantrenico.

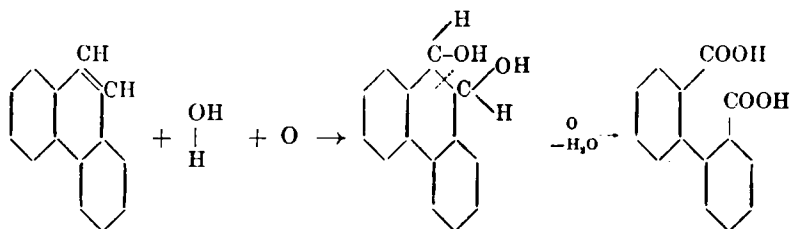
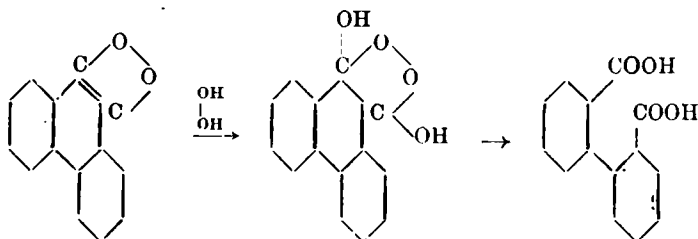
(¹) Questa Gazzetta, **54**, 650 (1924). (²) *Fischer* e *Schindler*, Ber., **39**, 2238 (1906); **41**, 390 (1908).

Naturalmente questo acido dicarbossilico che risulta come primario prodotto di ossidazione può anche venir ossidato ulteriormente come è stato ad esempio, constatato col β-naftochinone e dipende dalla sua stabilità di fronte all'ossidante impiegato se può venir isolato o se invece si riesce soltanto a riscontrare il suo prodotto di ossidazione.

Possiamo ammettere nell'ossidazione degli ortochinoni il meccanismo di addizione sopradescritto per due ragioni, che sono sperimentalmente poste in evidenza in questo e in lavori precedenti.

La prima consiste nel fatto che gli idrocarburi corrispondenti ai chinoni studiati, i quali al posto dell'aggruppamento ortochinonico —CO—CO— contengono il radicale etilenico —CH=CH—, situato nella posizione costituente il cosidetto ponte, danno direttamente con facilità l'acido dicarbossilico, e in tal caso l'analogia col legame etilenico è troppo grande per dover respingere l'ipotesi del meccanismo addittivo che si verifica generalmente col legame etilenico (ad es. trasformazione dell'acido oleico col permanganato potassico in acido diossistearico).

Come esempio valgano tra tutte l'ossidazione del fenantrene:

CH, CH + OH | H + O → H, C-OH, OH, C, H —O, $-H_2O$→ COOH, COOH

e quella analoga del 2-N-fenilnaftotriazolo, nelle quali si deve produrre prima un alcool secondario bivalente corrispondente ad un diidroderivato, il quale poi si ossida ulteriormente, con apertura di un anello, ad acido dicarbossilico. Il secondo fatto generalmente stabilito che appoggia fortemente l'ipotesi di un meccanismo addittivo nell'ossidazione degli ortochinoni, si è che queste sostanze in soluzione acetica alla temperatura del bagnomaria bollente vengono rapidamente trasformate dal peridrolo (H_2O_2 al 30 %) nell'acido dicarbossilico corrispondente secondo lo schema:

Questo è il caso normale che si verifica ad es. coll'acenaftenchinone, col fenantrenchinone e col 2-N-fenil-α,β-naftotriazolchinone, mentre col β-naftochinone, invece di ottenere in questa reazione un'acido dello stesso numero di atomi di carbonio del chinone primitivo o dell'acido ftalonico come nell'ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina, si ottenne soltanto acido ftalico: la formazione di questo acido si spiega ricordando che gli acidi α-chetonici reagiscono col perossido di idrogeno in soluzione acetica sostituendo l'aggruppamento -CO-COOH col carbossile ([3]) e quindi l'acido ftalonico formatosi in un primo tempo deve aver reagito col perossido di idrogeno trasformandosi completamente in acido ftalico.

Invece l'acenaftenchinone che con soluzione alcalica di permanganato potassico fornisce accanto a pochissimo acido naftalico i suoi prodotti di ossidazione acido o-carbossilftalonico e acido emimellitico, colla soluzione acetica di perossido di idrogeno si trasforma soltanto in acido naftalico, che si dimostra così molto stabile di fronte a questo ossidante.

L'ortobenzochinone fornisce all'ossidazione con soluzione alcalina di permanganato potassico esclusivamente acido ossalico.

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione con A. Moggi).

Ortobenzochinone $C_6H_4O_2$. — Riscaldando a bagnomaria per qualche tempo 2 gr. di o-benzochinone, ottenuto dalla pirocatechina coll'ossido di argento secondo Willstätter ([4]), con una soluzione di 10 gr. di per-

([3]) *A. F. Hollemann*, Rec. trav. chim., **23**, 169 (1904). ([4]) Ber., **37**, 4744 (1904); **41**, 2580 (1908).

manganato potassico e di gr. 2,5 di idrato potassico in 450 cc. di acqua, avviene pronta riduzione del permanganato: si aggiunge ancora qualche grammo di $KMnO_4$ sino a colorazione rossa persistente, si decolora quindi con un po' di alcool e dal filtrato, lievemente acidificato con acido cloridrico, si ottiene per graduale concentrazione una cristallizzazione di quadriossalato potassico $C_2O_4HK.C_2O_4H_2.2H_2O$, che ricristallizzato dall'acqua assume la forma caratteristica di questo sale e si riconosce puro alla titolazione con soluzione $\frac{N}{10}$ di permanganato potassico.

E' notevole la resistenza degli ossalati alcalini in soluzione alcalina alle soluzioni di permanganato potassico già conosciuta da molto tempo [5] e ancora confermata in questo caso, mentre l'acido ossalico in presenza di idrogenioni viene dall'acido permanganico rapidamente ossidato in anidride carbonica ed acqua.

β-*Naftochinone* $C_{10}H_6O_2$. — Se si riscaldano su bagnomaria bollente 10 gr. di β-naftochinone con una soluzione di 50 gr. di permanganato potassico e 12,5 gr. di idrato sodico in due litri circa di acqua per quattro ore, si ha abbondante deposito di idrato di perossido di manganese; dopo decolorazione con alcool e filtrazione, il liquido si neutralizza esattamente con acido solforico e si tira a secco in capsula su bagnomaria; il residuo costituito da un miscuglio di solfato sodico e potassico e acido ftalonico si estrae, dopo accurato essiccamento, ripetutamente con etere, il quale scioglie soltanto l'acido ftalonico. Dopo aver distillato l'etere si cristallizza il residuo dall'acqua, Cristalli bianchi, di p. f. 144°. Per ossidazione con soluzione acida di permanganato potassico si trasformano in acido ftalico.

L'ossidazione con peridrolo in acido acetico glaciale venne eseguita nel modo seguente: 5 gr. di β-naftochinone si trattano con 15 cc. di acido acetico glaciale e cc. 5 di peridrolo, riscaldando in bagnomaria per un'ora a 90-95°. La soluzione si scolora completamente e versando in acqua si ha un precipitato di color giallo chiaro, che dopo esser stato raccolto e lavato, viene sciolto in carbonato sodico e riprecipitato, dopo decolorazione con carboraffina e filtrazione del liquido, con acido cloridrico. Il precipitato bianco, che si ottiene, cristallizza dall'acqua, in pagliette bianche, fusibili a 212-213° con rapido riscaldamento. Si riconosce per acido ftalico anche per la facilità con cui si trasforma in anidride sublimando per l'azione del calore.

(5) *Péan de Saint Gilles*, Ann. chim. [3] **55**, 387 (1859); *Hoogewerff* e *Van Dorp*, Ber., **11**, 1206 (1878); *Benedikt* e *Zsigmondy*, Chem. Ztg., **9**, 976; *Berthelot*, Bull. soc. chim. [2] **8**. 392 (1867).

L'ossidazione del β-naftochinone, eseguita già da Robinson [6] in condizioni diverse dalle nostre, aveva pure portato all'acido ftalonico in soluzione alcalina e all'acido ftalico in soluzione acida.

Acenaftenchinone $C_{12}H_6O_2$. — Riscaldando nelle solite condizioni a b.m., 25 gr. di acenaftenchinone con una soluzione di 50 gr. di $KMnO_4$ e 12,5 gr. di NaHO in 2250 cc. di acqua, si nota che dopo tre ore di riscaldamento il chinone è passato completamente in soluzione. Operando nel modo già descritto precedentemente, si ha un filtrato che, concentrato al volume di circa 500 cc. e acidificato con acido cloridrico, fornisce un precipitato, che si riconosce per acido naftalico $C_{10}H_6$ [1,8]$(COOH)_2$, perchè cristallizzato dall'acido acetico glaciale si trasforma in anidride $C_{10}H_6(CO_2)_2O$ fusibile a 266°. Il filtrato dall'acido naftalico greggio, svaporato sino al volume di circa 100 cc. e lasciato raffreddare, separa assieme a cloruro potassico e sodico dei cristalli giallognoli relativamente poco solubili in acqua, costituiti da sale monopotassieo dell'acido emimellitico (benzentricarbossilico vicinale) $C_9H_5O_6K.2H_2O$, mescolato probabilmente ad acido emimellitico libero. Lavando con poca acqua raffreddata in ghiaccio si sciolgono i sali inorganici e rimane un residuo, che cristallizzato dall'acido cloridrico diluito, fornisce dell'acido emimellitico puro C_6H_3[1,2,3]$(COOH)_3.2H_2O$, il quale cristallizza in tavolette incolore, che perdono l'acqua di cristallizzazione a 100° e si fondono a 196°, trasformandosi prima in anidride. Abbiamo preparato l'etere trietilico C_6H_3[1,2,3]$(COOC_2H_5)_3$, riscaldando la soluzione alcalina dell'acido emimellitico con solfato di etile in eccesso. Cristallizza dall'alcool in prismi incolori, fusibili a 39°, secondo i dati della letteratura [7]. Il liquido, da cui si separarono gli acidi precedenti, viene tirato a secco a b. m., e il residuo, disseccato completamente con cura, si estrae ripetutamente con etere. Il residuo, ottenuto dalla distillazione del solvente, cristallizzato dall'acqua bollente, si riconosce per acido fenilgliossildicarbossilico C_6H_3[1,2,3](COOH)—(COCOOH)—(COOH), già ottenuto da Graebe e Bossel [8] per ossidazione dell'acido naftalico con soluzione alcalina di permanganato potassico.

Infatti si fonde secondo i dati dei detti chimici a 238° decomponendosi con colorazione giallo-bruna e ossidato con soluzione acida di $KMnO_4$ si trasforma in acido emimellitico. L'ossidazione dell'acenaftenchinone (5 gr. di chinone + 40 cc. di acido acetico glaciale + 5 cc. di peridrolo alla temperatura del bagnomaria bollente per un'ora) col

(6) J. Am. Chem. Soc., **32**, 117 (1910). (7) *F. Ephraim*, Ber., **31**, 2085 (1898).

perossido di idrogeno in soluzione acetica ha portato esclusivamente all'acido naftalico, che si ottenne facilmente versando in acqua il miscuglio della reazione, trattando il precipitato con carbonato sodico, decolorando con carboraffina, filtrando e precipitando con acido cloridrico. L'acido naftalico, ottenuto con resa quasi quantitativa, cristallizzato dall'acido acetico glaciale si fondeva a 266° (anidride).

Fenantrenchinone $C_{14}H_8O_2$. — Come abbiamo già reso noto precedentemente ([9]) ossidando in determinate condizioni il fenantrenchinone con soluzione alcalina di permanganato potassico si può avere con ottimo rendimento l'acido difenico HOOC—(2)C_6H_4—(1)—C_6H_4(2)—COOH e quindi questa reazione può servire come metodo di preparazione di questo importante composto.

Facendo agire il perossido di idrogeno in soluzione acquosa al 30 % sulla soluzione acetica del fenantrenchinone (5 gr. di fenantrenchinone + 15 cc. di acido acetico glaciale + 10 cc. di peridrolo per un'ora a 90 95°) abbiamo pure ottenuto con ottimo rendimento l'acido difenico confermando i risultati di altri sperimentatori precedenti ([10]).

Il fenantrene ossidato con soluzione alcalina di permanganato potassico fornisce pure abbondantemente acido difenico.

2-N-fenil-α-β-naftotriazolchinone $C_{16}H_9N_3O_2$. — È noto ([11]) che da questo chinone eterociclico si ottiene per ossidazione con soluzione alcalina di permanganato potassico l'acido 2-N fenil-triazolil fenil-O_2-dicarbossilico HOOC(2)—C_6H_4—(1)—$C_2N_3(C_6H_5)$(2)—COOH, con rendimento pressochè quantitativo. Anche l'ossidazione con soluzione acetica di peridrolo porta con ottimo rendimento all'acido 2-N-feniltriazolil-fenil O_2-dicarbossilico.

2-N p-clorofenil α,β naftotriazolchinone $C_{16}H_8ClN_3O_2$. — Ossidato nelle stesse condizioni dell'ortochinone eterociclico precedente colla soluzione alcalina di permanganato potassico fornisce con ricavo quasi quantitativo l'acido 2-N-p-clorofeniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico HOOC(2) — C_6H_4(1)—$C_2N_3(C_6H_4Cl)$2)—COOH. Allo stesso acido dicarbossilico si giunge con buon rendimento impiegando come ossidante la soluzione acetica di perossido di idrogeno.

([8]) Ber., 26, 1793 (1893). ([9]) Questa Gazzetta, **54**, 765 (1924). ([10]) *A. F. Hollemann*, Rec. trav. chim., 23, 171 (1904); *W. H. Perkin jr*, Proceedings Chem. Soc., 23 166 (1907). ([11]) Questa Gazzetta, **54**, 650 (1924); Atti Acc. Lincei, 33, I, 316 (1924)

Riassumiamo nella seguente tabella i risultati ottenuti nelle ossidazioni di ortochinoni descritte nel presente lavoro.

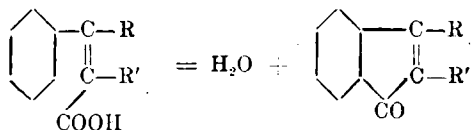
Ortochinoni ossidati	Con soluzione alcalina di permanganato potassico	Con soluzione acetica di perossido di idrogeno
Ortobenzochinone	Acido ossalico	
β-naftochinone	Acido ftalonico	Acido ftalico
Acenaftenchinone	Acido naftalico Acido fenilgliossildicarbossilico Acido emimellitico	Acido naftalico
Fenantrenchinone	Acido difenico	Acido difenico
2-N-fenil-α,β-naftotriazolchinone	Acido 2-N-feniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico	Acido 2-N-feniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico
2-N-p-clorfenil α,β-naftotriazolchinone	Acido 2-N-p clorfenil-triazolil-fenil-O_2-dicarbossilico	Acido 2-N-p-clorofeniltriazolil-fenil O_2-dicarbossilico

Pavia. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Giugno 1924.

de FAZI Remo. — **Studii intorno agli indoni. - VI. Sui metodi di preparazione degli indoni.**

I metodi di preparazione di alcuni indoni ([1]) e le recenti sintesi di altri ([2]) hanno destafo un certo interesse in questo gruppo di composti poco conosciuti di cui si intravede una possibile applicazione in alcuni derivati che sono sostanze coloranti, odorose, e resine ([3]).

Un metodo generale di sintesi non esiste, ma i pochi indoni finora ottenuti sono stati preparati dagli acidi allo-cinnamici sostituiti per azione dell'acido solforico ([4]) o meglio impiegando come disidratante l'anidride fosforica ([5]):

$$C_6H_4\begin{cases}C-R \\ \| \\ C-R' \\ COOH\end{cases} = H_2O + C_6H_4\begin{cases}C-R \\ \| \\ C-R' \\ CO\end{cases}$$

La preparazione degli acidi allo-cinnamici necessari a queste sintesi non è breve e per il rendimento non elevato anche dei rispettivi indoni questo metodo non è certamente molto comodo e tanto meno industriale.

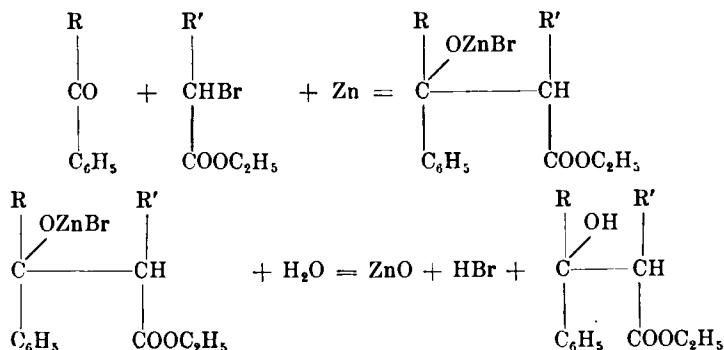
Nelle mie prime ricerche ([6]) accennai che le sintesi dell'α-etil-β-fenil-indone (II) e dell'α-metil-β-fenil-indone (I) erano state eseguite in modo differente e pratico.

Ho ora intrapreso degli studi per vedere se questa reazione sia generale e quali siano i rendimenti. Per il momento mi sono limitato a due degli indoni da me ottenuti e cioè l'α-etil β fenil-indone e l'α-metil-β-fenil-indone.

([1]) *Roser*, Ann. **247**, 129 (1888); *Heyl* e *Meyer*, Ber. **28**, 2787 (1895); *Liebermann*, Ber. **31**, 2095 (1898); *Bakunin*, Questa Gazzetta, **30**, (2), 340 (1900); *Rupe*, *Steiger* e *Fiedler*, Ber. **47**, (1), 66 (1914); *Remo de Fazi*, questa Gazzetta, **45**, (1) 552 (1915) *Stoermer e Voht*, Ann. **409**. **37** (1915). ([2]) *Remo de Fazi*, questa Gazzetta, **45**, (2). 143 (1915); **46**, (1) 256 (1916), 49 (2) 253 (1919). ([3]) *Courtot*, Revue Générale des Sciences pures et appliquées, **34**, 607 (1923). ([4]) Vedi nota 1. ([5]) *Bakunin M.* Questa Gazzetta, **30**, (2) 340 (1900). ([6]) *Remo de Fazi*, questa Gazzetta **45**. (2). 143 (1915) e 46 (1) 256 (1916).

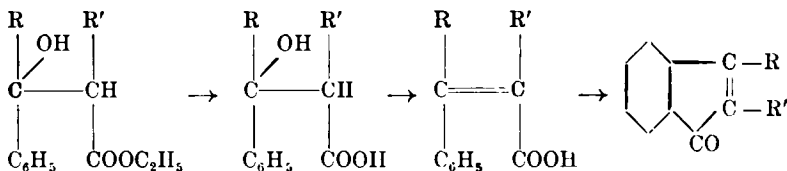
La preparazione degli acidi cinnamici, per la sintesi degli indoni col mio metodo, non è necessaria, ma basta ottenere gli acidi β fenil-lattici sostituiti per azione degli α bromo eteri grassi sui chetoni aromatici in presenza di zinco granulare ([7]):

$$\begin{matrix} R \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} R' \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + Zn = \begin{matrix} R & & R' \\ |\ \diagup OZnBr & & | \\ C & - & CH \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOC_2H_5 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} R & & R' \\ |\ \diagup OZnBr & & | \\ C & - & CH \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOC_2H_5 \end{matrix} + H_2O = ZnO + HBr + \begin{matrix} R & & R' \\ |\ \diagup OH & & | \\ C & - & CH \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOC_2H_5 \end{matrix}$$

In generale da 100 gr. del chetone impiegato si ottengono non meno di 100 gr. dell'etere corrispondente, qualora la reazione sia eseguita secondo le indicazioni già comunicate ([8]).

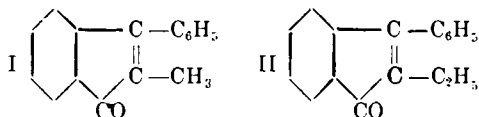
Ottenuti così questi composti non è necessario arrivare ai corrispondenti acidi cinnamici saponificando prima l'etere e poi eliminando una molecola di H_2O dall'acido lattico con procedimenti lunghi e con rendimenti bassi, ma si può partire direttamente dagli eteri fenil-lattici.

Per azione dell'acido solforico concentrato a freddo si giunge direttamente da questi composti agli indoni con buoni rendimenti:

$$\begin{matrix} R & & R' \\ |\ \diagup OH & & | \\ C & - & CH \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOC_2H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R & & R' \\ |\ \diagup OH & & | \\ C & - & CH \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R & & R' \\ | & & | \\ C & = & C \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOH \end{matrix} \rightarrow C_6H_4 \begin{matrix} C-R \\ \| \\ C-R' \\ CO \end{matrix}$$

L'α-metil-β fenil-indone (I) e l'α-etil-β fenil-indone (II) sono stati preparati con questo metodo ([9]):

([7]) *Schroeter G.* Ber. **37** (1), 1090 (1904) e **40**, (2) 1589 (1907); *Rupe* e *Busolt*, Ber. **40**, (2) 4537 (1907) e *Rupe, Steiger* e *Fiedler*, Ber. **47**, (1) 66 (1914); *Remo de Fazi*, questa Gazzetta, **45**, (2), 143 (1915); **46**, (1), 268 (1916); **49**, (1) 242, (1919) e **49** (2), 250, (1919). ([8]) Vedi nota 7. ([9]) *Remo de Fazi*, questa Gazzetta, **45**, (2), 143, (1915) e **46** (1), 256 (1916).

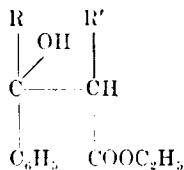
*

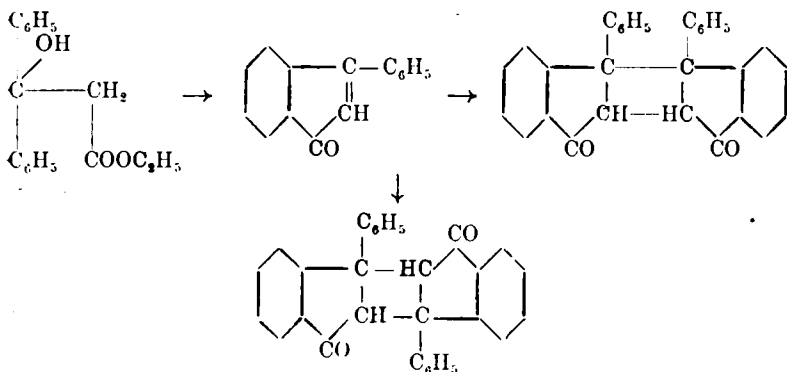
I: $C—C_6H_5$ / $\|$ / $C—CH_3$ / CO   II: $C—C_6H_5$ / $\|$ / $C—C_2H_5$ / CO

ed ora comunico anche le condizioni nelle quali è possibile raggiungere rendimenti quasi teorici.

Si fanno reagire su 10 gr. di etere etilico dell'acido α-metil β-difenil lattico, ben disseccato e puro, 40 gr. di acido solforico concentrato, a freddo. La reazione avviene con sviluppo di calore ed è perciò necessario raffreddare, ed aggiungere lentamente l'acido solforico concentrato. La soluzione che dapprima assume una colorazione rossastra diventa poi verde smeraldo: la reazione si lascia avvenire a temperatura ordinaria. Dopo circa sei ore, si getta la soluzione solforica, un poco per volta, in un recipiente che contiene circa 500 gr. di ghiaccio in piccoli pezzi; tutta la massa liquida assume allora una colorazione gialla: precipita una sostanza in fiocchi di colore arancio e al fondo del recipiente una sostanza oleosa rossastra che dopo poco tempo si rapprende in un corpo solido giallo arancio. Si filtra allora alla pompa per separare il prodotto della reazione, si lava bene con acqua e poi si cristallizza dall'alcool etilico. Si ottiene così l'α-metil-β fenil-indone puro in grossi e bellissimi cristalli di colore arancio che fondono a 87-87°,5. La quantità totale ottenuta è gr. 7,40; cioè circa il 95 % del rendimento teorico.

Dall'etere etilico dell'acido α etil-β-difenil-lattico, nelle stesse condizioni si ottiene con eguale rendimento l'α-etil-β-fenil-indone.

Altre esperienze sto eseguendo con altri eteri per la sintesi di nuovi indoni; ma fin da ora posso affermare che la reazione sembra generale per gli eteri β-fenil-lattici che abbiamo nella posizione α un gruppo sostituito (R'):

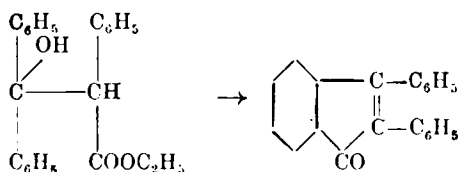
R (OH) C(—C_6H_5) — CH(R')($COOC_2H_5$)

mentre per quelli non contenenti alcun gruppo qualche volta nelle stesse condizioni, l'indone pure formandosi tende a trasformarsi rapidamente nel truxone.

Così avviene, come ho già dimostrato [10] per l'etere etilico dell'acido β-difenil-lattico il quale dà due difenil-truxoni:

C_6H_5 OH C — CH_2 C_6H_5 $COOC_2H_5$ → C — C_6H_5 CH CO → C_6H_5 C_6H_5 C — C CH — HC CO CO

↓

C_6H_5 CO C — HC CH — C CO C_6H_5

Mentre l'etere etilico dell'acido α-fenil-β-difenil-lattico dà l'α-fenil-β-fenil indone:

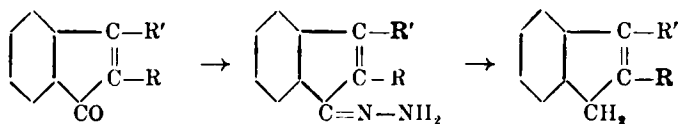
C_6H_5 C_6H_5 OH C — CH C_6H_5 $COOC_2H_5$ → C — C_6H_5 C — C_6H_5 CO

Le mie ricerche non si sono limitate alla sintesi degli indoni, ma alla possibile trasformazione di questi in idrindoni, indeni e idrindeni.

I miei studi ora sono diretti ai metodi di riduzione degli indoni in idrindoni e credo con sicuro successo, ma maggiore interesse hanno le ricerche per la trasformazione degli indoni in indeni.

Questi composti difficili a prepararsi, hanno già rare applicazioni [11] ma le attuali ricerche ne fanno prevedere altre e più importanti.

E' mia intenzione di tentare il passaggio degli indoni in indeni applicando la reazione di Kishner-Wolff [12]:

(10) *Remo de Fazi*, questa Gazzetta **49**, (2) 253 (1919). (11) *Courtot*, Revue Générale des Sciences pures et appliquées **34**, 607 (1923). (12) *Wolff*, Ann. **394**, 86 (1912); Ann. **420**, 275 (1920); *Thielepape*, Ber. **55**, 136 (1922); Ber. **55**, 2129 (1922).

$$\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CO}\rangle\text{C(R)=C(R')} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\langle\text{C=N-NH}_2\rangle\text{C(R)=C(R')} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CH}_2\rangle\text{C(R)=C(R')}$$

Le esperienze che ho iniziato, credo che confermeranno le mie previsioni.

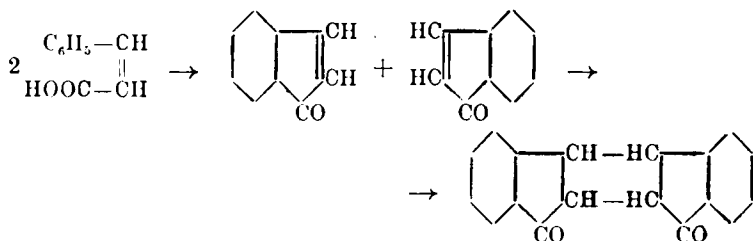
Roma. — Laboratorio di Chimica Applicata della R. Scuola d'Ingegneria. Novembre 1924.

---

de FAZI Remo. — Studii intorno agli indoni. - VII. Costituzione e sintesi dei truxoni.

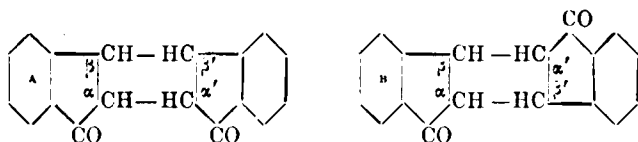
Liebermann ([1]) facendo agire l'acido solforico concentrato sull'acido allo-cinnamico, anzichè avere l'indone, ancora oggi sconosciuto, ottenne il primo termine di una serie di composti, che si possono considerare come derivati degli indoni e che prendono il nome di truxoni:

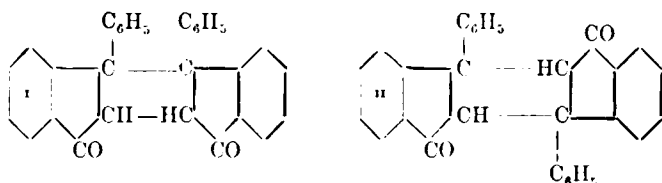
$$2\ \begin{matrix}\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}\\ \|\\ \text{HOOC-CH}\end{matrix} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CO}\rangle\text{CH=CH} + \text{HC=CH}\langle\text{CO}\rangle\text{C}_6\text{H}_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CO}\rangle\begin{matrix}\text{CH-HC}\\ \text{CH-HC}\end{matrix}\langle\text{CO}\rangle\text{C}_6\text{H}_4$$

Nessun altro di questi composti oltre il truxone era stato ottenuto prima della mia sintesi di due difenil truxoni ([2]) in seguito preparati anche da Stoemer e Foerster ([3]). Ho ripreso, dopo qualche anno, queste

([1]) *Liebermann*. Ber., 31, 2095 (1898). ([2]) *Remo de Fazi*, Rend. Soc. Chim. Ital., marzo (1915), 7. 20; Questa Gazzetta, 49, (2), 253 (1919) e Les progrès de la Chimie en 1920, 127, traduzione di A. Kling dell' Annual Reports of Chemistry for 1920, 18. ([3]) *Stoermer* e *Foerster*, Ber., 52, 1255 (1919).

ricerche e in una Nota preliminare ho comunicato la sintesi di dne dimetil-difenil-truxoni ([4]).

Per quanto sia difficile creare confusione sulla denominazione di tali composti preterisco dividerli in truxoni (A) e iso truxoni (B):

e indicare le posizioni degli atomi di carbonio vicino al gruppo CO con le lettere α e β e α', β' rispettivamente per quelli del primo e per il secondo nucleo indone.

I primi due difenil truxoni furono ottenuti per azione dell'acido solforico concentrato, a freddo, sull'etere etilico dell'acido β-difenil-lattico ([5]) e possono essere il β fenil-β'-fenil-truxone (I) e il β-fenil-β'-fenil-iso-truxone (II):

Come ho già pubblicato nella mia Nota preliminare ho tentato di preparare i dimetil-difenil-truxoni facendo agire l'acido solforico concentrato a freddo sull'α metil β-fenil-indone, ma senza alcun risultato poichè vi si scioglie colorando la soluzione in verde smeraldo, e versando questa su dei piccoli pezzi di ghiaccio, si riottiene l'α-metil-β-fenil-indone inalterato. Invece ho voluto provare se era possibile trasformare gli indoni in truxoni con la luce solare e con i raggi ultravioletti ed ho trovato che l'α-metil-β fenil-indone dà due dimetil difenil-truxoni. Sottoponendo all'azione dei raggi ultravioletti emessi da una lampada in quarzo a vapore di mercurio una soluzione benzenica dell'α-metil-β-fenil-indone si ottengono, nelle condizioni descritte nella parte sperimentale, due dimetil-difenil-truxoni: mentre con la luce solare sembra che si formi soltanto uno dei due e un terzo truxone.

([4]) *Remo de Fazi*, Rend. Accad. Lincei, 32. (2), 227 (1923). ([5]) Vedi ([3]).

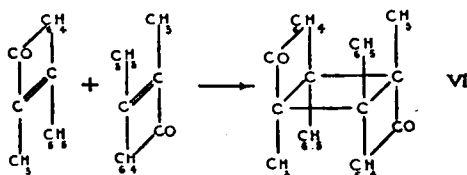
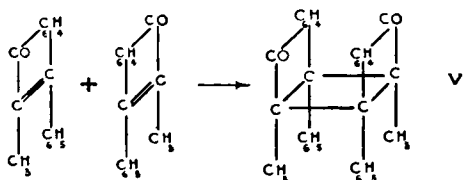
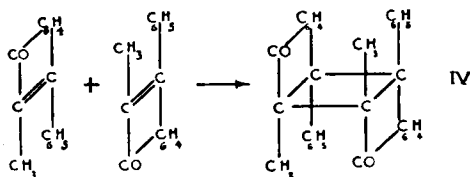
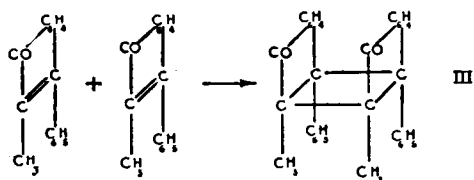
La possibile formazione di un altro truxone ha contribuito a volgere la mia attenzione sulla costituzione chimica di questi composti.

Evidentemente non c'è da meravigliarsi che da un indone sia possibile ottenere quattro truxoni poichè l'α-metil-β fenil-indone può dare un truxone (XI) e un iso-truxone (XII) con i due rispettivi stereoisomeri. Infatti per l'α-metil-β-fenil-indone le formule seguenti sono sufficientemente dimostrative:

III

IV

V

VI

Mentre mi rimane ancora qualche dubbio sulla formazione del terzo dimetil-difenil-truxone dall'α-metil-β-fenil-indone esposto alla luce solare invece ho avuto un risultato notevole per uno dei due difenil-truxoni: β-fenil-β'-fenil-truxone e β fenil-β'-fenil iso-truxone.

Il difenil truxone fondente a 251 252° disciolto in benzolo ed esposto all'azione dei raggi ultravioletti per circa 48 ore, in parte si trasforma

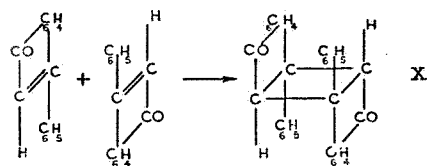
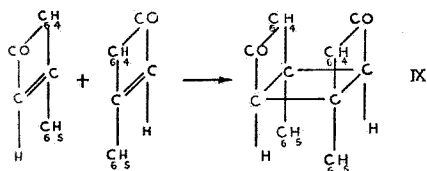
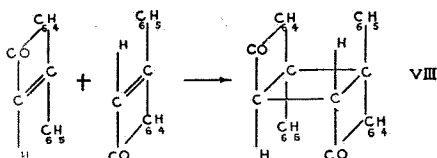
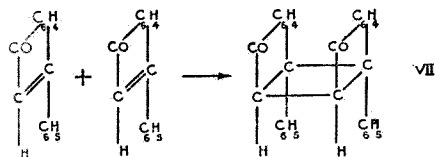
in un altro composto che ha le proprietà dei truxoni, è giallo e fonde a 184-185°.

Non posso ancora comunicare i risultati dell'altro difenil-truxone fondente a 224°, esposto ai raggi ultravioletti, perchè le ricerche non sono ancora completate, ma fin da ora si può ammettere l'esistenza di quattro difenil-truxoni:

VII

VIII

IX

X

Quindi mentre due difenil-truxoni si possono ottenere per azione dell'acido solforico concentrato a freddo sull'etere etilico dell'acido β-difenil-lattico, gli altri due è possibile prepararli facendo agire i raggi ultravioletti sui due difenil-truxoni. Questi risultati, a mio parere, permettono forse di spiegare anche i prodotti di trasformazione ottenuti da Bakunin [6] per azione della luce solare sul fenil-orto-nitro-indone.

[6] *Bakunin M.* e *Giordano*, questa Gazzetta, **46**. **(2)**, 42, **(1916)** e Note precedenti.

Dalle ricerche finora eseguite appare evidente come gli indoni che abbiano un solo gruppo sostituito nella posizione α o β tendano a trasformarsi con una relativa facilità nei rispettivi truxoni, mentre gli indoni contenenti gruppi alchilici o fenilici nelle posizioni α e β oppongano una certa resistenza, nelle stesse condizioni, a trasformarsi nei truxoni.

Ma ancora è più interessante il comportamento dei truxoni rispetto all'acido solforico. Mentre quelli ottenuti da indoni monosostituiti rimangono indifferenti all'azione dell'acido solforico concentrato, gli altri bisostituiti finora ottenuti si scindono facilmente nei rispettivi indoni.

Queste differenze sono più sensibili nell'indone: tutti i tentativi fatti per riuscire ad ottenere questo composto hanno avuto risultato negativo poichè nelle reazioni eseguite si ha il truxone. Dunque se l'indone non contiene neppure un gruppo alchilico o fenilico nelle posizioni α e β, l'instabilità del composto è tale che non appena si forma, una molecola di indone si unisce ad un'altra per dare il truxone, e scomparendo il doppio legame il nuovo composto che si ottiene è stabile e non reagisce con l'acido solforico concentrato. E' veramente eccezionale la sensibilità del doppio legame degli indoni. Qualora non esistano che i due atomi di idrogeno vicino a ciascun atomo di carbonio del doppio legame, questo non è « resistente » preferisce formare subito un solo legame con due molecole di indone per dare un composto stabile : il truxone.

La presenza di un gruppo, sostituente un atomo di idrogeno nelle posizioni α e β, aumenta la resistenza del doppio legame, mentre diminuisce quella dei nuovi truxoni : e qualora tutti e due gli atomi di idrogeno siano sostituiti, la formazione dei truxoni è più difficile, mentre la loro stabilità è notevolmente diminuita e tendono a trasformarsi nell'indone rispettivo.

E questa sensibilità del doppio legame si manifesta anche quando si modifichi il gruppo chetonico. Ho preparato l'ossima e il fenil-idrazone dell'α-metil-β-fenil indone e li ho esposti, in soluzione benzenica all'azione dei raggi ultravioletti. Nelle condizioni in cui ho operato non ho avuto mai alcuna trasformazione in truxoni, e dal fenil-idrazone dell'α-metil-β fenil-indone si riesce soltanto a separare un composto che molto probabilmente è un isomero.

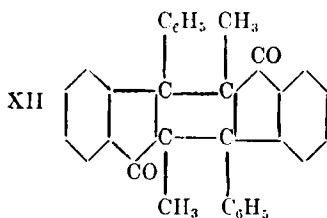
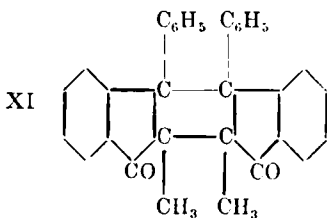
I risultati di queste ricerche possono anche chiarire altri studi fatti sui truxeni e mi riservo di eseguire esperienze per conoscere il comportamento degli indoni contenenti gruppi alchilici o fenilici anzichè nelle posizioni α e β nel nucleo benzenico, rispetto all'azione dell'acido solforico concentrato, della luce solare e dei raggi ultravioletti.

PARTE SPERIMENTALE.

Dimetil-difenil-truxoni.

I. *α-metil-β-fenil-α'-metil-β'-fenil truxone* (XI).
II. *α-metil-β-fenil α'-metil-β'-fenil-isotruxone* (XII).

XI: C_6H_5 C_6H_5 — C — C — C — C — CO, CO — CH_3 CH_3

XII: C_6H_5 CH_3 — CO — C — C — C — C — CO — CH_3 C_6H_5

L'α-metil-β-fenil indone necessario a queste esperienze è stato preparato per azione dell'acido solforico concentrato sull'etere etilico dell'acido α-metil-β difenil-lattico secondo le indicazioni date nella nota VI.

In due tubi di quarzo della lunghezza di 20 cm. e del diametro di circa 1 cm. si versano due soluzioni che contengono ciascuna gr. 2,5 di α-metil β-fenil-indone disciolti in 10 cc. di benzolo anidro. I due tubi chiusi con un tappo di sughero si pongono alla distanza di 20 cm. da una lampada in quarzo, a vapori di mercurio, di 1500 candele. Questa lampada si tiene accesa per ore 71: primo giorno ore 6, secondo ore 4, terzo ore 4, quarto ore 6, quinto, sesto e settimo ore 6 ciascuno, ottavo e nono ore 4, decimo ore 10, undicesimo ore 3, dodicesimo e tredicesimo ore 6 ciascuno.

La soluzione all'inizio dell'esposizione ai raggi ultravioletti è di colore giallo arancio. Dopo 24 ore si notano rari cristalli al fondo del tubo, e pochi ma grossi cristalli sulla parete più vicina alla lampada. Dopo 70 ore i cristalli formatisi sono numerosi: molti al fondo del recipiente e lungo la parete esposta dalla parte della lampada mentre pochi e piccoli dalla parte opposta; inoltre la soluzione è più intensamente colorata in arancio, e ha un odore diverso da quello sentito prima dell'azione dei raggi ultravioletti.

Il prodotto della reazione si separa per filtrazione e si lava poi con pochi centimetri cubici di alcool etilico: è in grossi prismi riuniti

a stella, colorati in giallo canario. Da ciascun tubo si riesce ad ottenere circa gr. 1,4 di questo composto. Ricristallizzato dall'alcool etilico dove è pochissimo solubile o dal benzolo, nel quale si discioglie in maggior quantità, si ottiene iu piccoli cristalli, bianchi e lucenti che fondono a 307-308°. Invece dalla soluzione benzenica iuiziale dopo aver lasciato evaporare il solvente, a temperatura ordinaria, si depositano due composti uno di colore arancio e l'altro giallo che con successive cristallizzazioni dall'alcool etilico si riescono a separare. Uno è l'α-metil-β-fenil indone inalterato e l'altro è un composto in prismi colorati debolmente in giallo canario che fondono a 259-260°. Rimane anche una piccola quantità di sostanza resinosa rossastra, con odore gradevole, che non è stata ancora studiata. Il composto fondente a 259-260° non è che gr. 0,40 circa, da due preparazioni.

I due prodotti così ottenuti; dopo averli ricristallizzati il primo dal benzolo e il secondo dall'alcool etilico, si disseccano prima a 100° e poi in essicatore contenente anidride fosforica e si analizzano:

Per il composto fondente a 307-308°.

trov. %: C 87,06; H 5,61.

per $C_{32}H_{24}O_2$ calc. : 87,27; 5.46.

Per l'altro che fonde a 259 260°:

trov. %: C 87,12; H 5,65.

per $C_{32}H_{24}O_2$ calc. : 87,27; 5,46.

I risultati dell'analisi sono concordanti per i dimetil-difenil-truxoni.

I due nuovi composti non addizionano nè cloro, nè bromo e per azione dell'acido solforico concentrato dànno l'α-metil-β-fenil-indone.

A gr. 0,2 di ciascun truxone si aggiunge gr. 1 di acido solforico concentrato e si lascia poi avvenire la reazione a temperatura ordinaria per 4 ore. Non appena si versa l'acido i truxoni assumono una colorazione verde smeraldo e lentamente vi si disciolgono colorando tutta la soluzione del medesimo colore. Si versa poi questa in un recipiente contenente pochi pezzi di ghiaccio: la soluzione dal colore verde passa al rosso e al giallo arancio e si ottiene l'α-metil-β fenil-indone.

Quindi per le proprietà chimiche, per il colore, e per l'analogia di comportamento con i difenil-truxoni già da me ottenuti, i due composti avuti per azione dei raggi ultravioletti sull'α metil-β-fenil-indone sono certamente due dimetil-difenil truxoni. Quando avrò eseguito altre ricerche potrò forse stabilire le formule di costituzione; per ora non mi è possibile affermare se uno sia l'α metil-β fenil-α'-metil-β'-fenil truxone e l'altro l'α-metil-β fenil α'-metil-β'-fenil isotruxone, ovvero uno stereoisomero dell'altro.

Interessante è la variazione di colore che assume il dimetil-difenil-truxone fondente a temperatura più elevata: questo composto quando è ben purificato è bianco e rimane così fino a che è al buio. Se si espone all'azione della luce solare diviene giallo dopo circa 6 ore; riportato allo scuro, dopo circa cento ore non ritorna bianco ma la colorazione gialla diminuisce fortemente. Quando questo dimetil-difenil-truxone per lunga esposizione alla luce solare diventa di colore giallo intenso, basta mantenerlo per pochi minuti alla temperatura di 150° perchè ritorni completamente bianco. Se invece è bianco, tenuto per 10 minuti alla temperatura di fusione torna di colore giallo arancio e in queste condizioni si trasforma nell'α-metil-β-fenil indone.

Ho inoltre notato il comportamento di questo composto all'azione dei raggi ultravioletti, basta sottoporlo per soli 5 minuti alla distanza di 30 cm. dalla lampada a vapori di mercurio, perchè diventi giallo intenso; e portato poi alla luce solare per 24 ore ritorna bianco.

Queste variazioni di colore si possono spiegare ammettendo che alcune radiazioni siano capaci di trasformare il dimetil-difenil-truxone bianco, che fonde a temperatura più elevata, nell'altro, e tale trasformazione avverrebbe per azione delle radiazioni emesse dalla lampada in quarzo, a vapori di mercurio; mentre la luce solare sembra trasformi il dimetil-difenil-truxone giallo, con temperatura di fusione più bassa, nell'altro.

Alcune esperienze preliminari sembrano a favore di questa interpretazione.

Si è voluto studiare, anche a tale scopo. l'azione della luce solare sull'α-metil-β-fenil-indone.

Si disciolgono 2 gr. di questo indone in 20 cc. di benzolo anidro e si versano in un tubo di vetro incoloro, della lunghezza di 50 cm. e del diametro di 1 cm. Il tubo chiuso si lascia alla luce solare per 78 giorni e cioè dal 5 settembre al 22 novembre 1923. Dopo soli 10 giorni si notano pochi cristalli riuniti a stella; all'apertura del tubo sono numerosi e la soluzione è colorata in rosso arancio intenso.

Il prodotto della reazione così ottenuto si separa per filtrazione e si lava con pochi grammi di benzolo : è in prismi con alcune facce gialle ed altre bianche e pesa gr. 1.80.

Ricristallizzato dall'alcool etilico fonde a 307-308°; ed è perciò lo stesso dimetil-difenil-truxone ottenuto per azione dei raggi ultravioletti sull'α-metil-β-fenil-indone.

Nella soluzione benzenica non si è riusciti a trovare l'altro dimetil-difenil-truxone e invece dopo aver lasciato evaporare il solvente a tem-

peratura ordinaria si sono potuti separare dopo alcune cristallizzazioni dall'alcool etilico pochi cristalli gialli che fondono a 174-176°. Questo composto con acido solforico concentrato si colora in rosso-bruno e vi si discioglie. Non è stato possibile fare altre ricerche perchè la quantità ottenuta è piccolissima, ma non è improbabile che si tratti del terzo dimetil-difenil-truxone.

Questi risultati mentre lasciano la speranza di poter ottenere per azione della luce solare sull'α-metil-β-fenil indone un nuovo dimetil-difenil-truxone fanno pensare che il dimetil-difenil-truxone che fonde a 259-260° non si formi in queste condizioni.

Azione dei raggi ultravioletti sull'ossima e sul fenil-idrazone dell'α-metil-β-fenil-indone.

L'ossima ed il fenil-idrazone dell'α-metil-β-fenil-indone si preparano secondo le indicazioni date nella seconda Nota.

Gr. 0,50 di questa ossima si disciolgono in 10 cc. di benzolo anidro e si espongono in un tubo di quarzo all'azione delle radiazioni emesse dalla lampada di 1500 candele, a vapori di mercurio. Dopo 56 ore non si nota nè cambiamento della colorazione della soluzione nè formazione di cristalli. Si lascia evaporare a temperatura ordinaria il solvente; rimangono piccoli cristalli lucenti e gialli che fondono a 195-198° e dopo cristallizzazione dall'alcool etilico fondono a 198-200°. L'ossima perciò è rimasta inalterata.

Nelle stesse condizioni si lasciano per 56 ore all'azione dei raggi ultravioletti 2 gr. di fenil-idrazone dell'α-metil-β-fenil-indone disciolti in 50 cc. di benzolo.

Distillato il solvente rimane un olio di colore rosso dal quale per successivi trattamenti con alcool etilico si riesce a separare un composto che cristallizza in laminette rosse che fondono a 73-75°. Questo nuovo composto lasciato per circa un mese alla luce solare, allo stato solido, cambia di colore e diviene giallo-bruno. Non è stato studiato, ma può darsi che sia l'iso-fenil idrazone dell'α-metil-β-fenil-indone.

Queste ricerche sono state eseguite allo scopo di vedere se era possibile ottenere per azione dei raggi ultravioletti sull'ossima e sul fenil-idrazone dell'α-metil-β-fenil indone l'ossima e il fenil-idrazone di qualche dimetil-difenil truxone.

SINTESI DI UN NUOVO DIFENIL-TRUXONE.

Si prepara il β-fenil-β'-fenil-truxone per azione dell'acido solforico concentrato sull'etere etilico dell'acido β-difenil-lattico come ho comunicato nella terza Nota.

Gr. 1 di questo truxone disciolto in 50 cc. di benzolo si lascia in un tubo di quarzo, all'azione delle radiazioni emesse dalla lampada a vapori di mercurio, di 1500 candele.

Il tubo è alla distanza della lampada di 20 cm,, e si toglie dopo 48 ore di esposizione.

Il primo giorno la lampada rimase accesa per 2 ore, il secondo, terzo e quarto giorno 8 ore ciascuno, il quinto 2 ore, il sesto 8 ore, il settimo 4 ore, e l'ottavo 8 ore.

La soluzione che è incolore, già dopo 10 ore assume una colorazione giallastra e dopo 36 ore è giallo-arancio, anche dopo 48 ore non si nota formazione di cristalli.

Si versa la soluzione in un cristallizzatore e si fa evaporare il benzolo a temperatura ordinaria: rimane una sostanza rosea cristallina ed un'altra resinosa gialla. Si riprende tutto con 50 cc. di alcool etilico bollente e si filtra: il composto che si raccoglie così sul filtro è bianco debolmente roseo, fonde a 251 252° ed è il difenil-truxone inalterato. Dalla soluzione alcoolica per aggiunta di acqua, precipita una sostanza in fiocchi di colore giallo che fondono a 190-200°. Dopo sei cristallizzazioni dall'alcool etilico ed acqua (2 : 1) si ottiene un composto, in aghi gialli, che fonde a 184-185°.

Disseccato a 100°, e poi in essiccatore con anidride fosforica si analizza:

trov. %: C 87,12; H 4,92.

per $C_{30}H_{20}O_4$ calc. : 87,37; 4,85.

Questo nuovo difenil truxone, è molto solubile in benzolo, cloroformio, acido acetico e alcool etilico. In acido solforico concentrato si discioglie colorando la soluzione in rosso bruno.

Roma. — Laboratorio di Chimica Applicata della R. Scuola d'Ingegneria. - Novembre 1924.

MAZZUCCHELLI Arrigo. — **Il perclorato-ione come catalizzatore nella preparazione elettrolitica dell'acido persolforico.**

Durante ricerche sulla preparazione elettrolitica dell'acido persolforico in vista della sua conversione in acqua ossigenata ho avuto occasione di osservare come i rendimenti vengono notevolmente aumentati dalla presenza, nella soluzione, di acido perclorico o di uu perclorato.

Si sa che l'ossidazione anodica dell'acido solforico, la quale ha luogo solo con elettrodi di platino, dipende molto dalla purezza di questo e dallo stato della sua superficie, e inoltre il rendimento effettivo dipende dalla densità di corrente, dalla durata dell'operazione, dalla temperatura ecc., talchè i suoi miglioramenti, più che dal confronto con cifre assolute di sperimentatori precedenti, devono apprezzarsi con riferimento ai rendimenti ottenuti, con una stessa procedura, dall'acido solforico senza aggiunte. Per economia di spazio, non starò a giustificare la procedura da me seguita: essa corrisponde a quella che sembra esser la migliore, secondo la copiosa letteratura dell'argomento (di cui può vedersi una esposizione nell'eccellente Elektrochemie di F. Förster, terza ed.). Basti dire: che si usò sempre acido solforico al 50 % (s = 1,40) cui venivan fatte le opportune aggiunte: che si operò senza diaframma, ma rimescolando il liquido con una corrente di aria: che si usò come elettrodi dei fili di platino (e allora si raffreddò esternamente con ghiaccio) ovvero dei tubi sottili a V (platino saldato a tubi di raccordo in oro e poi a una tubatura di ottone per l'anodo, ottone stagnato pel catodo) entro cui circolava acqua fredda che faceva da refrigerante: gli anodi erano arroventati prima di ogni elettrolisi. I peracidi totali (calcolati sempre come $H_2S_2O_8$) eran determinati secondo Leblanc; la presenza di acido perclorico, secondo miei saggi appositi, non disturba i risultati. E noterò pure che esso non mi risultò subire riduzione a acido cloridrico durante le elettrolisi.

Si sa che il rendimento in peracidi (calcolato in base alla legge di Faraday) diminuisce in ogni caso col procedere dell'elettrolisi, e quindi per conclusioni comparative deve riferirsi a stadi uguali: negli esempi che riporterò essendosi sempre operato su 250 a 280 cc. di acido, riferirò quindi i rendimenti (R) relativi alla prima diecina di ampère-ore (*A.o.*) o in qualche caso alle prime cinque o venti, (in cifra tonda) enunciando, dove occorra, i rendimenti parziali (*Rp*).

I. ELETTROLISI CON ELETTRODI FILIFORMI. — *A*) Acido solforico senza aggiunte. Anodo di platino di 0,5 mm. diametro, superficie totale 7 cm^2, catodo di alluminio (in questo solo caso) di 14 cm^2, Ampère 12,7 a 11,2, densità anodica media $Da=1,69$, $t=12^0,5$ circa, volume 285 cc. *Risultati:* $A.o.=12,7$; $R=55,7$; successive $A.o.=11,6$; $Rp=24,7$.

B) Uguale anodo e ugual volume, ma per catodo un filo di platino di 0,59 mm. diametro, che fu in seguito esclusivamente adottato essendosi ottenuti così i rendimenti migliori. Ampère 14,2—12,9, *Da* media $=1,93$, $t=13^0$ circa. *Risultati*: $A.o.=14,2$, $R=56,5$; successivamente $A.o.=12.9$, $Rp=27,6$.

C) Di fronte a questi ecco i risultati ottennti per aggiunta di acido perclorico. In un primo caso se ne usò 0,86 % in peso: volume 265, Ampère 11,9—13,3, *Da* media $=1,8$, $t=14^0$. *Risultati*: $A.o.=5,96$, $R=74$; successivamente $A.o.=6,65$, $Rp=50,5$; in complesso $A.o.=12,6$, $R=61,2$.

D) La dose di acido perclorico fu portata a 1,6 % p.: vol. 268, Ampère 13,2 circa, $Da=1,89$, $t=15,3$ a 14,5, media 14,7. *Risultati:* $A.o.=6,63$, $R=73,0$; successivamente $A.o.=6,57$, $Rp=48,6$, complessivamente $A.o.=13,2$, $R=60,7$. Come si vede si ha un miglioramento notevole nei rendimenti, sopratutto tenendo conto dell'esser più alta la temperatura, che non poteva regolarsi con precisione, e che ha una influenza notoriamente sfavorevole.

Mi sembra perciò che l'acido perclorico debba annoverarsi fra le aggiunte utili a migliorare il rendimento elettrolitico dell'acido persolforico, accanto all'acido cloridrico e al fluoridrico, già noti, di cui non presenta gli inconvenienti (di eliminarsi gradualmente come cloro o di corrodere le parti in vetro o porcellana); mi riservo di fare misure di potenziale anodico per vedere se anch'esso determina, come è supponibile, una sopratensione.

In saggi ulteriori ho voluto vedere se, per comodità di lavoro, si poteva usare addirittura i perclorati di potassio o di ammonio, così facili a ottener puri, i cui cationi hanno inoltre una nota azione favorevote sui rendimenti.

E) Per avere un termine di confronto, si fecero elettrolisi col solo catione ammonio. Si operò anzitutto col 2,2 % p. di $(NH_4)_2SO_4$, elettrodi come sopra, voi. 265, Ampère 12—13, *Da* media $=1,80$, $t=13^0—14^0,5$. *Risultati:* $A.o.=12,5$, $R=60,0$; successivamente $A.o.=12,8$; $R=23,7$; complessivamente $A.o.=25,3$, $R=42,0$.

F) Il solfato ammonico fu portato a 4,1 % p. Voi.$=265$, Ampère 13,2 $Da=1,89$, $t=14^0$. *Risultati:* $A.o.=6,7$, $R=66,4$; successivamente $A.o.=6,5$, $Rp=51,9$; complessivamente $A.o.=13,2$, $R=58,7$. Rendimento circa uguale al precedente, tenendo conto dell'amperaggio un po' superiore.

G) Ecco ora i saggi coi perclorati. $KClO_4$ 1 °/₀ p., volume 260, Ampère 13,2, *Da*=1,89, *t*=12°. *Risultati*: *A.o.*=6,56, *R*=74,7; successivamente *A.o.*=6,65, *Rp*=53,2; complessivamente *A.o.*=13,2, R=63,7. Anche tenuto conto della temperatura un po' minore, apparisce chiaro un miglioramento di fronte al caso precedente, se anche non così spinto come coll'acido perclorico; tale risultato, peraltro, è naturale, dato che già si doveva avere un miglioramento per opera del catione, mentre è impossibile spingere i rendimenti oltre un certo limite, non potendo annullarsi i processi antagonisti della riduzione catodica, e della distruzione spontanea di acido persolforico, acido di Caro, acqua ossigenata.

H) Con le medesime concentrazioni si provò a spingere la elettrolisi più a fondo: Ampère 11,9—11,2, *Da* media =1,61, *t*=14°3—13°, media 13°,9. *Risultati*: *A.o.*=11,9, *R*=63,8; successivamente: *A.o.*=11,2, Rp=26,3, e *A.o.*=5,61, *Rp*=9,55. Complessivamente: *A.o.*=23,1, *R*=45,0. I risultati confermano i precedenti.

II. Elettrolisi con elettrodi a circolazione di acqua. — *J*) Acido solforico senza aggiunte, per termine di confronto. Volume 250, superficie anodica 10,9 cm^2, catodica 14,3, Ampère 10,8, *Da*=1,0, *Dc*=0,76, *t*=19°. La temperatura, qui e in seguito, era più alta dei casi precedenti, essendo regolata dal solo refrigeramento elettrodico; ma, come è noto, l'uso degli elettrodi cavi tende appunto al vantaggio industriale di una economia di refrigerante. *Risultati*: *A.o.*=5,0, R=67,0; successivamente: *A.o.*=5,4, *Rp*=50,0, e complessivamente *A.o.*=10,4, *R*=58,0.

H) Perclorato potassico 0,7 °/₀; vol. = 250, Ampère 10 circa, *Da*=0,92, *Dc*=1,0 (essendosi variato l'immersione del catodo), *t*=20° circa. Risultati: *A.o.*=5,02, R=69,2; successivamente: *A.o.*=4,92, *Rp*=54,5: *A.o.*=5,16, *Rp*=38,7; complessivamente *A.o.*=9,94, R=61,8.

L) Con le medesime concentrazioni e volumi, si volle operare a temperatura più bassa, riducendo gli Ampère a 7,3: *Da*=0,67, *Dc*=1,0, *t*=16°. Risultati: *A o.*=5,0, R=70,5; e successivamente: *A.o.*=5.04, *Rp*=53,8; complessivamente: *A.o.*=10,0, R=61,7. Ripetendo il saggio si ebbe rendimenti anche migliori, cioè *A.o.*=4,72, *R*=73,4, e poi *A.o.*=4,96, *R*=58,5, in tutto *A.o.*=9,68, R=66,0.

M) Con le medesime concentrazioni si ridusse la immersione del catodo, in modo da avere maggior densità catodica (favorevole ai rendimenti) ma, inevitabilmente, temperatura più alta. Ampère 10,0, *Da*=0,92 *Dc*=1,4, *t*=22°—25°. Risultati: *A.o.*=5,0, *R*=67,8; successivamente *A o.*=4,82, *Rp*=48,9; complessivamente *A.o.*=9,8, *R*=58,3.

Un confronto fra queste elettrolisi II, L, M e la J (acido solforico senza aggiunte) rivela chiaramente il vantaggio portato dal perclorato:

esso apparisce meno rilevante che con gli elettrodi filiformi per la solita ragione (v. sopra) che i miglioramenti non si possono accumulare per semplice somma; a conferma ulteriore, valga il fatto (elettrolisi L) che l'abbassamento della temperatura ha qui un effetto favorevole meno accentuato del solito.

N) Infine le seguenti elettrolisi mostrano che il perclorato di ammonio, tanto più facile a sciogliere, ha effetto praticamente uguale a quello di potassio. Si sciolse 2,5 gr. di sale ammonico in 250 cc. del solito acido: Ampère 7,0, *Da*=0,64, *Dc*=0,96, *t*=18°. *Risultati:* *A.o.*=10,5, R=62,2; successivamente: *A.o.*=5,25, *Rp*=30,6; in tutto *A.o.*=15.75 R=51,7.

O) Grammi 5 di perclorato ammoninco in 250 cc. di acido. Ampère e densità come sopra, *t*=18°. *Risultati:* A.o=5,22, R=77,0; successivamente *A.o.*=5,22, *Rp*=53,8 e poi *A.o.*=5,22, *Rp*=31,3. Complessivamente: *A.o.*=10,44, R=65,4; *A.o.*=15,66, *R*=54,0.

Noto infine che la presenza di acido perclorico o dei suoi sali non mi si è mai mostrata nociva alla successiva preparazione dell'acqua ossigenata per distillazione della miscela persolforica. Su tale preparazione non posso portare un giudizio definitivo, poichè le pompe a mia disposizione non permettevano di mantenere il vuoto assai spinto (tra 10 e 5 mm.) che mi è apparso necessario; ma mi risulta già che una buona condotta dell'operazione deve essere la seguente. Distillare l'acido, appena depurato (nel modo noto) dalle traccie di platino, a pressione ridottissima e con refrigerante non troppo freddo: in tal modo una gran parte dell'acqua distilla, e viene assorbita dalla pompa senza condensarsi, nei primi tempi, in cui la idrolisi del persolforico non è ancora cominciata, e quando questa, per l'aumentata temperatura di ebollizione, ha luogo, il liquido sarà così concentrato da aversi direttamente acqua ossigenata a titolo elevato.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

INDICE DEGLI AUTORI

INDICE DELLE MATERIE

A

B

C

N

O

P

Q

R

S

T

U

Z

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1921 - Tip. Editrice "Italia", - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

BIBLIOGRAFIA

Trattato di Chimica Fisica, di Jones. — II Edizione italiana a cnra di *M. Giua*.

Questa nuova edizione del Trattato di Chimica-Fisica del Jones mentre contiene nna vasta esposizione della materia disposta con buoni criteri, non si può tuttavia ritenere esente da mende e da manchevolezze.

Pur non volendo discutere se debba ritenersi sempre un pregio l'astenersi dagli sviluppi matematici si può rilevare che in certi casi questi sono indispensabili per chiarire le cose. Trovo insufficiente ad esempio la trattazione della teoria cinetica (pag. 58) e la deduzione del rapporto $\frac{Cp}{Cv}$. Specialmente per i gas a molecole poliatomiche (pag. 79) come pure quella dei calori specifici nei solidi e della interferenza del raggi X nei cristalli (pag. 219-222).

Così pure si dica dei lavori del Perrin sulla determinazione del numero di Avogadro (pag. 343) a proposito dei quali lavori è anche detto inesattamente che servirono a determinare le dimensioni molecolari ed il numero degli atomi.

A pag. 45 (teoria elettronica dell'atomo) è detto che questo conterrebbe un numero di elettroni che è dato dal prodotto del peso atomico per 1765. Lasciando a parte che per le vedute moderne il numero di elettroni è di gran lunga minore, ciò è contraddetto dalle strutture atomiche indicate nella stessa pagina con aggruppamenti di 59 a 67 elettroni.

Nel capitolo della fotochimica, mentre sono lodevolmente riportati i risultati di recenti ricerche, vengono citati inesattamente (pag. 567) fra i corpi fototropi certi derivati preparati dal Plutti, che non hanno nulla a che fare con la fototropia. A proposito delle leggi fotochimiche di Bunsen e Roscoe è detto che l'azione fotochimica è *uguale* al prodotto dell'intensità pel tempo, mentre doveva dirsi *proporzionale*.

Il capitolo dedicato alla radioattività è intitolato impropriamente « Azioni fotochimiche di nuove forme di radiazioni ». In ogni caso la radioattività è trattata in modo insufficiente ed anche in modo inesatto: così è detto che i raggi α sono particelle di massa quasi uguale alla molecola dell'idrogeno. Ora, come si possono comprendere le serie delle trasformazioni radioattive se non si sa che i raggi α sono costituiti da atomi di elio con doppia carica positiva ? A proposito dell'emanazione del radio non è affermato esplicitamente che si tratta di un elemento, non è accennato il nome di Niton ad il peso atomico è sbagliato, essendo indicato il valore 100

Passando ad un altro capitolo, quello dell'equilibrio chimico, noterò che gli esempi portati per illustrare l'azione della temperatura (pag. 674) sono tutt'altro che ben scelti o quelli dell'ozono e dell'acido iodidrico che sarebbero adatti, sono esposti in modo da ingenerare confusione anzichè chiarimento.

Finalmente mi sia permesso di osservare che dei lavori fondamentali sugli isotopi è dato un cenno soltanto fuggevole (pag. 592) senza indicare le masse atomiche dei principali elementi esaminati da Aston ed il significato che possono avere le cifre intere del pesi atomici.

Pertanto, onde potere dare nelle mani dei giovani studiosi questo trattato, con tutti quei buoni frutti che autore e traduttore si ripromettevano, sarebbe desiderabile che nell'occasione di una ristampa venisse fatta un'accurata revisione.

M. Padoa.

Trattato di Chimica generale ed applicata all'industria, di E. MOLINARI. - Voi. I, Chimica inorganica, parte I. V edizione riveduta ed ampliata. *Hoepli* 1924. L. 40.

E' indubitato che il libro di Molinari è in pieno e crescente successo: siamo alla V edizione dell'inorganica e prossimi alla IV dell'organica, alla II edizione inglese e spagnola e ad una prima edizione francese. Credo sicuramente che se dal 1904, epoca della I edizione, le edizioni nuove avessero potuto comparire con velocità pari a quella con cui si esaurivano, saremmo ormai forse alla decima e sinceramente non possiamo che augurarci, sopra tutto per i nostri studenti, che non abbiano più a ripetersi lunghi periodi di tempo senza esemplari completi dell'opera disponibili. Bisogna riconoscere che il successo è meritato e che rappresenta un giusto compenso all'immane e coraggiosa fatica cui l'Autore si è sobbarcato nello scrivere e nel riprodurre un libro di questo genere. Se si pensa alle difficoltà che si incontrano a scrivere un buon trattato di Chimica generale mantenuto entro limiti convenienti ed a quelle anche maggiori che ostacolano la compilazione di trattati moderni di Chimica industriale, desta senz'altro ammirazione il coraggio con cui il Molinari ha abbordato e risolto i due problemi insieme.

Trattati di Chimica generale ne abbiamo ormai parecchi e buoni anche in italiano, trattati di Chimica industriale o tecnologica o applicata all'industria (tutte parole che, non ostante le più sottili interpretazioni, significano press'a poco la stessa cosa) difettano ancora in modo straordinario, costituendo un grave inconveniente per i nostri studenti di Chimica industriale ed in genere per tutti i nostri studenti di Chimica. Si può affermare, senza offendere alcuno, che l'unico libro di Chimica industriale di natura e di mole scolastica, aggiornato, con buoni disegni e proporzionato nei diversi capitoli è il libro di Ost che è già arrivato alla 13ª edizione e che speriamo venga mantenuto in piena efficienza nonostante la morte dell'Autore. Abbiamo qualche discreto tentativo francese e del buon libro italiano del Sestini aspettiamo il II importante volume. Ne consegue che per chi non legge con sufficiente correntezza il tedesco, il libro di Molinari costituisce per ora, quasi l'unico libro di studio possibile per la Chimica industriale. Se l'aver fatto un unico trattato di Chimica generale ed applicata rende talvolta meno efficace la trattazione di quest'ultima, bisogna però anche riconoscere che l'unità della fonte di studio ha dei grandi vantaggi e contribuisce a rendere l'opera gradita ed utile agli studiosi. Del favore incontrato dall'opera attestano le lusinghiere recensioni che seguirono in Italia e all'Estero alle precedenti edizioni. Non è il caso in un'opera di vasta mole come questa di cercare e rilevare i piccoli inevitabili difetti perchè sarebbe ingiusto il farlo e perchè opere di questo genere possono giudicarsi soltanto nel loro complesso ed il complesso dell'opera del Molinari è indubbiamente importante, lodevole e utile. Forse qualche figura andrebbe curata di più o scelta meglio e recherebbe qualche vantaggio ridurre di mole le annotazioni.

E' assai lodevole in questo primo volume dell'Inorganica il maggiore sviluppo dato ai capitoli dell'igrogeno, dell'acido solforico e dell'ammoniaca sintetica ed in genere l'aggiornamento di tutte le notizie e dati industriali. Aspettiamo al più presto il compimento di questa V edizione che si esaurirà certamente al più presto e che, come le precedenti, fa onore all'Autore e all'Italia.

M. G. LEVI.

The properties of elettrically conducting systems di CHARLES A. KRAUS. - Chemical Catalog Company Inc., New York 1922, 1 voi. in 8° di 412 pag. con 70 fig.

Sotto un titolo piuttosto ampio l'A., che è un noto cultore della teoria delle soluzioni elettrolitiche, presenta essenzialmente in questo libro una esposizione chiara e

completa degli studi compiuti per elucidare il meccanismo di conduzione degli elettroliti.

Infatti, su quattordici capitoli, di cui uno introduttivo, solo gli ultimi due sono dedicati ai « Sistemi intermedi tra i conduttori metallici e quelli elettrolitici » e l'altro alle « Proprietà dei metalli ».

La trattazione della parte riguardante i conduttori elettrici è certamente scritta con una c noscenza completa dell'argomento ed ha il pregio di presentare una visione d'insieme di tutte le svariate ricerche che sono state compiute sia con solvente acquoso, sia con altri solventi. Un capitolo speciale è dedicato allo studio delle soluzioni in solventi misti, in vari rapporti di concentrazione. Altrettanti capitoli riguardano lo studio della conduttività in funzione della concentrazione, della viscosità del mezzo e della temperatura.

Da tutti i risultati riferiti e dagli studi di Washburn sui numeri di trasporto l'A. cerca di trarre (al Cap. VIII) alcune deduzioni sulla natura dei trasportatori di corrente nelle soluzioni elettrolitiche, valendosi anche dei calcoli fatti applicando la legge di Cinstein-Stokes ed interpretando i risultati in base alle teorie di Werner.

Due capitoli sono poi dedicati allo studio degli equilibri omogenei ed eterogenei ove intervengano joni.

Infine l'A. espone sinteticamente le varie teorie proposte per le soluzioni elettrolitiche comprese le più recenti di Ghosh, Milner ed Fleutz e conchiude affermando che probabilmente il più importante fattore da tenere in conto è la variazione della velocità degli joni (oltre quella del grado di dissociazione) al variare della concentrazione; pur senza trascurare in alcuni casi l'importanza di altri fattori Qui però l'A. nelle conclusioni trascura troppo l'azione delle forze interioniche, I quali certamente devono avere la loro importanza come Milner aveva previsto e come è confermato dalla mirabile concordanza, per quanto limitata, tra i valori sperimentali e quelli calcolati secondo le teorie di Ghosh ed Fleutz.

L'A. passa poi ad esporre la parte più importante degli studi sulla conduttività dei sali allo stato solido e fusi, basandosi essenzialmente sui risultati di Lorentz e della sua scuola e senza qui far cenno della trattazione al Ghosh (1920); la quale è per questo caso più fortunata di quella avanzata per le soluzioni e permette di spiegare la variazione lineare della conduttività dei sali fusi in funzione della temperatura.

Il breve capitolo finale, certamente insufficiente, sui conduttori metallici, serve di pretesto alla inserzione del Cap. XIV, nel quale trovasi una interessante esposizione degli studi dell'A. e suoi collaboratori sulla conduttività delle soluzioni di metalli alcalini in ammoniaca liquida, secondo i quali la conduzione si verificherebbe qui con un meccanismo intermedio tra quello degli elettroliti e quello dei metalli.

Nel suo complesso il libro del Kraus può riuscire di valido aiuto a quegli studiosi della materia, che vogliono procurarsi in breve tempo una documentazione sufficiente.

F. GIORDANI.

Olii e grassi vegetali, animali e minerali del Prof. Dott. G. FABRIS arricchisce la collezione *Hoepli* di un Manuale che ha uno speciale interesse per il nostro Paese. Il Manuale è diviso in tre parti:

Olii e grassi vegetali, olii e grassi animali, olii minerali, per i quali sono descritti a parte i metodi di estrazione, di raffinazione e di conservazione. Dei principali olii e grassi vegetali ed animali sono inoltre descritte le origini, le qualità commerciali, i caratteri, le sofisticazioni. Con maggiore ampiezza è trattato quanto si riferisce all'olio di ulive. L'analisi chimica è svolta con quella speciale competenza che tutti riconoscono all'autore. Di particolare interesse sono le notizie sulle industrie delle sostanze grasse in Italia.

Per gli olii minerali l'autore riporta le ipotesi sull'origine del petrolio, descrive i giacimenti più importanti sparsi nelle varie parti della terra. In speciali capitoli sono trattati i metodi di estrazione dei petroli e di lavorazione delle benzine, dei petroli lampanti, degli olii pesanti, delle vaselline e delle paraffine. Accurata e completa è la descrizione dei metodi analitici coi quali si studiano i vari prodotti e se ne controlla la bontà. Per ogni tipo di prodotto è riportato quanto si riferisce al suo commercio.

La rapida rassegna fatta, dimostra l'importanza del libro, che aquista pregio oltrechè per il modo completo col quale sono trattati i singoli capitoli per precisione e chiarezza.

Lo studio degli olii minerali, per quanto breve è completo, ed è da augurarsi che in una prossima edizione possa costituire un manuale distinto.

C. MANUELLI.

Traité de chimie Générale di W. NERNST. 2e edition Française d'aprês la 10e edition allemande par *A. Corvisy*. - Paris, Librairie Scientifique *I. Hermann*, 1922.

L'opera del Nernst non ha certo bisogno di presentazioni. Comparsa nel 1892 come introduzione al trattato di Chimica Inorganica del Dammer, essa riproduce nelle successive edizioni la storia dello sviluppo della Chimica generale negli ultimi trent'anni.

Basata, fin dal primo apparire, sui principii della termodinamica e sulla legge di Avogadro — sebbene il consenso degli studiosi attorno alle concezioni atomistiche fosse allora tutt'altro che unanime come è oggi — essa ha potuto mantenere sempre lo stesso piano e la stessa disposizione generale. Tutte le conquiste che la chimica generale ha potuto vantare al suo attivo si sono venute infatti inserendo nei diversi capitoli — dal terzo principio della termodinamica a tutta l'imponente massa di teorie e di fatti che costituiscono la moderna atomistica — per modo che termodinamica e atomistica sono rimasti e sono oggi come allora i cardini fondamentali dell'opera.

Prova questa di chiaroveggenza e di finezza di intuito scientifico, doti che caratterizzano il Nernst, come sempre del resto hanno distinto i sommi che più larga traccia hanno lasciato nella storia delle scienze.

Rispetto alla prima edizione francese questa seconda differisce sopratutto nei capitoli che riguardano il terzo principio della termodinamica, la misura delle temperature, le nozioni sulla teoria della relatività, il sistema periodico degli elementi, la costituzione degli atomi, gli spettri degli elementi, i numeri atomici, l'equazioni di stato, la teoria molecolare dello stato solido, i calori specifici degli elementi solidi, la teoria dei quanti, le formule per il calcolo dei calori atomici, le vibrazioni degli atomi, la struttura dei cristalli, la radioattività, la fotochimica.

Come le Vorlesungen del van't Hoff e il Lehrbuch dell'Ostwald, questa opera è la manifestazione della personalità originalissima di uno scienziato di grande fama; concettosa e stringata nella esposizione non è certo di facile lettura, e non sono le formule e gli sviluppi matematici, di cui l'A. fa uso molto parco, a costituirne la difficoltà maggiore.

Ma lo sforzo che lo studioso deve sostenere per seguire il pensiero dello scrittore è largamente ripagato alla fine dalla comprensione che egli ha acquistato di ciò che oggi è chimica generale.

N. PARRAVANO.

BIBLIOGRAFIA

A proposito di una recensione del Trattato di Chimica Fisica del JONES. - **Trad. ital. M. Giua. Ed.** ***Hoepli*****, Milano.**

Il prof. M. Padoa, in una recensione della 2ª edizione italiana del Trattato di Chimica fisica del Jones, pubblicata in questa Gazzetta, fascicolo di marzo corr. anno, dimenticando di dare un giudizio sintetico dell'opera, enumera varii errori, di cui alcuni gravi, contenuti nella detta opera. Poichè degli errori citati dal prof. Padoa, alcuni sono fantastici e quindi non rispondenti a verità, sento l'obbligo di muovere una critica alla critica del Padoa, perchè anche nelle recensioni dei libri è doveroso non attribuire agli autori errori immaginarli. Circa i lavori del Perrin a pag. 327 della 4ª Ed. Inglese (1918) il Jones dice testualmente: « From this relation Perrin was able to determine experimentally the sizes of molecules, the number of a gas, and the charge carried by the electron ». Ciò corrisponde perfettamente alla mia traduzione riportata a pag. 343 dell'edizione italiana. Il prof. Padoa equivoca nell'attribuire al Jones una confusione fra atomi e molecole, perchè un lettore anche disattento trova in varie parti dell'opera affermata tale distinzione; senonchè, citando i lavori di Perrin, il Jones parla di atomi (per gas monoatomici) e non di molecole; che poi il Perrin abbia determinato sperimentalmente la grandezza delle molecole è cosa che non si può revocare in dubbio. Quanto alle leggi fotochimiche di Bunsen e Roscoe non è completamente esatto, come riferisce il prof. Padoa, dire che il Jones affermi che l'azione fotochimica *è eguale* ecc. ecc., perchè proprio nel paragrafo intitolato *legge dell'azione fotochimica* è detto: « Bunsen e Roscoe dimostrarono sperimentalmente, nei loro classici lavori su questo argomento, che l'azione fotochimica è **proporzionale** all'intensità delia luce e al tempo durante il quale essa agisce (pag. 566 della 2ª Edizione. italiana) ». La legge dell'azione fotochimica infirmata dal Padoa si deve riferire all'*effetto fotochimico*, come è chiaramente espresso nell'ultimo periodo dello stesso paragrafo. E a questo proposito sarà bene ricordare al prof. Padoa che a pag. 1047 del Volume 2, parte prima del *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie* (2ª Ed. 1911) di Wilh. Ostwald è detto: « der Photochemische Effekt *gleich* dem Produkt aus Zeit und Intensitaet ist ». Ciò che mette il Jones, veramente, in assai buona compagnia! Altro appunto mosso dal prof. Padoa è che il capitolo dedicato alla radioattività sia intitolato impropriamente « Azioni fotochimiche di nuove forme di radiazione »; ciò non è esatto.

Il titolo è propriamente il seguente: *Azione fotochimica di nuove forme di radiazione: Radioattività.* La prima parte del titolo è inerente ai *raggi Roentgen* descritti all'inizio del capitolo; la seconda parte alla radioattività. Non si comprende come pertanto il prof. Padoa voglia trovare un così grave errore in un titolo che è esatto e che sarebbe inesatto proprio se fosse secondo il suo enunciato. Anche a proposito dell'emanazione, apra il prof. Padoa il Trattato del Jones e a pag. 16, nella tabella, troverà fra gli elementi: Emanazione, simbolo Em. peso atomico 222!

In definitiva, di tutti gli errori rilevati dal Padoa due soli hanno fondamento; uno è da attribuire al Jones, laddove dice che il numero degli elettroni dell'atomo è dato dal prodotto del peso atomico per 1765, l'altro al sottoscritto per i corpi fototropi indebitamente attribuiti al Piutti. Ringrazierei il prof. Padoa per queste due correzioni, anche in nome di H. C. Jones, che non può più farlo, se la sua recensione fosse obiettiva, ciò che non è.

MICHELE GIUA.

Thermodynamics and the free energy of chemical substances di G. N. LEWIS and M. RANDALL. - Pag. XXIII, 651. - *Mc. Graw-Hill* publishing Co. London 1923.

Lo scopo e il carattere di questo libro sono spiegati da un paragone nella sua prefazione. Ci sono, vi è detto, degli antichi monumenti, di cui la patina dei secoli ha reso venerabili e intangibili gli stessi difetti, e ci sono d'altra parte delle opere d'arte in costruzione, piene di polvere e di frastuono: ma in queste pulsa e freme l'attività creatrice. Se ai primi posson ravvicinarsi i trattati classici di termodinamica (come quello del Planck, dove di sperimentale non c'è quasi altro che la nota esperienza coi tubicino di platino) il libro di Lewis e Randall vuole esser ravvicinato ai secondi. Si sa che i fisici criticano spesso la artificiosità della termodinamica dei chimici, i quali baserebbero sempre i loro ragionamenti su macchine complicate, con stantuffi dotati di proprietà meravigliosamente selettive; di questa critica (cui si può obiettare solo la convenienza che ognuno adatti gli strumenti alla natura del proprio lavoro) non andrà certo esente questo libro. Infatti il Lewis ha introdotto da vari anni l'uso di due funzioni speciali, l'attività e la fugacità (che per i gas perfetti o le soluzioni infinitamente diluite coincidono con la concentrazione e la pressione mentre negli altri casi ne sono funzioni più o meno complicate) e ne fa uso corrente nel presente libro. Gli AA. trovano in ciò il vantaggio che per qualunque gas, per qualunque soluzione seguitano a valere formalmente le espressioni relativamente semplici che si hanno per quei casi limiti.

Vantaggio, questo, che qualcuno potrebbe anche esser tentato di chiamare un danno, in quanto ci dissimula sotto una apparente semplicità la complicazione effettiva delle relazioni termodinamiche; ma è da aggiunger subito che tale critica non può estendersi alle applicazioni pratiche, in quanto gli AA. ci danno, caso per caso, il modo di calcolare i valori effettivi dell'attività e della fugacità. Si tratta, ad ogni modo, di una originalità a cui bisogna adattarsi per trarre profitto dei non pochi vantaggi che offre il libro. Esso è infatti un trattato essenzialmente pratico, dove la termodinamica viene usata correntemente come uno strumento di lavoro, e le formule, che nei libri classici hanno sempre un po' l'aspetto di campanelli che devono ancora essere attaccati al collo del gatto, si rivelano come qualcosa di immediatamente utilizzabile, al pari di un reattivo analitico o della regola del tre. Gli autori prevedono un'epoca in cui anche i pratici faranno uso corrente delle formule termodinamiche, pur senza conoscerne il significato intimo, allo stesso modo come oggi un montatore elettricista parla di volta e di ampère pur ignorando l'opera dei grandi maestri dell'elettrologia; ma è certo che fin d'ora più di un chimico, dopo letto coscienziosa

mente questo libro, riconoscerà che egli potrebbe e dovrebbe fare un uso più corrente dei concetti e dei metodi termodinamici nella soluzione dei suoi problemi; sopratutto dopo superati i primi venti capitoli, dove senza fretta nè eccessive preoccupazioni di concisione si espongono i principi generali, i successivi sono di grande interesse, anche per chi abbia già una certa conoscenza di termodinamica chimica, per riconoscere di quanta utilità pratica essa può riuscire in tanti problemi di ogni giorno relativi a calori specifici, punti di congelamento o di ebollizione delle soluzioni (specialmente concentrate), solubilità, conducibilità, e a tutto il vasto campo degli equilibri chimici in genere. Fra i capitoli più degni di nota citiamo quelli dal 25 al 30 sulle soluzioni degli elettroliti forti (*alter Sauerteig* della chimica fisica), il 31 sul teorema di Nernst, e in generale quelli (33-42) ove si insegna a calcolare la energia libera di vari elementi e loro composti principali, facendo così, nei riguardi del secondo principio, quel che la termochimica ha fatto da un pezzo nei riguardi del primo.

Naturalmente, non tutti e sempre divideranno le opinioni degli autori. Così se si vede con piacere liquidato in due righe il disgraziato concetto di falso equilibrio. potran parer trattate un po' duramente (sopratutto da chi vuol fare della termodinamica pratica) le formule di Nernst pel calcolo a priori degli equilibri gassosi, e si desidererebbe che, fra tante pagine, almeno un paio fosse dedicato a darci una idea di quella teoria delle Unità Razionali Ultime che vien pure praticamente applicata dagli AA. al calcolo delle costanti chimiche [1]. Così pure è una caratteristica (ma non forse delle più pregevoli) del libro il silenzio quasi completo, (salvo accenni fuggevoli sotto cui vien passata la teoria dei quanti. Se ancor oggi la maggior parte dei suoi importantissimi risultati rientrano nel campo della scienza pura, si intravede però non lontano il tempo in cui potranno direttamente utilizzarsi per conclusioni di carattere pratico (basti ricordare gli studi termochimici dell'Haber e fotochimici dell'Einstein) e di questo avrebbe forse potuto tener maggior conto un libro, come questo di Lewis e Randall, destinato a preparar l'avvenire. Meno ben riuscito, in particolare, è il capitolo 11, *Entropia e Probabilità*. La considerazione, da cui essa prende le mosse, dei demoni maxwelliani, se anche ha avuto storicamente una grande importanza, può considerarsi ormai come un argomento antiquato per dimostrare le possibili eccezioni alla validità del secondo principio. Anche concedendo, come scherzosamente chiedono gli AA., che il metabolismo dei demoni sia tale da farli vivere e agire senza aumento di entropia. resta sempre la constatazione lapalissiana che eccezioni di quel genere si avrebbero solo in un mondo dove esistessero, appunto, demoni di quel genere. Le concezioni moderne sul valore statistico del secondo principio sono assai più concrete e realistiche, e bisogna leggere l'esposizione che ne dà M. Smoluchowski nei *Göttinger Vorträge* (Teubner, 1914) per conoscere come lo svolgimento sistematico di un vasto concetto scientifico può salire alle altezze della grande poesia. Nè si può fare a meno di ritenere insufficiente la interpretazione statistica che in questo stesso capitolo gli AA. tentano dare di alcune concentrazioni straordinariamente piccole che risultano dall'applicazione di talune formule (si tratta di una questione sollevata per la prima volta da Haber, nella Zeit. für Elektroch., *10*, 1904, 433).

[1] Al momento di correggere le bozze debbo, per imparzialità, render noto che le Unità Razionali Ultime sono state vivamente criticate da Norman Campbell in uno dei più recenti numeri *47*, 159 (1924), del *Philosophical Magazine*.

Quando (per citare il caso più estremo) noi troviamo in questo libro che la tensione di vapore del tunsteno a temperatura ordinaria si calcola termodinamicamente a 10^{-149} atm. talchè basterebbe una sola molecola sperduta per l'immenso universo a rappresentare il vapore saturo di tutto questo tunsteno, allora non solo i « non iniziati », come dicono gli autori, ma anche gli iniziati sono obbligati a dire che si tratta di cifre assurde. Che se gli AA. proseguono che tale numero è compatibile colla incertezza delle misure sperimentali, vieu voglia di replicare, col detto inglese, che *two wrongs do not make a right.* In realtà, come notò a suo tempo Haber, si tratta di calcoli che non devono farsi, o perchè riferiti a un campo che oltrepassa i limiti di validità della formula, o perchè le cifre che si ottengono devono essere interpretate fisicamente in modo diverso. Nel caso attuale, per es., la interpretazione corretta è questa. Secondo i dati del Langmuir, usati dagli AA., il potenziale termodinamico del tunsteno solido fra una temperatura elevatissima e l'ordinarla varia di tale maniera che *volendo esprimere la stessa variazione pel vapore saturo in base alle leggi dei gas perfetti* il calcolo numerico darebbe quella cifra sopra riportata; ma essa ha lo stesso valore logico di quella (citata nell'insegnamento elementare) sul numero di anni che impiegherebbe un treno diretto per andare dalla terra al sole: come aiuto all'immaginazione, ma senza corrispondenza nella realtà. Che anzi la stessa assurdità della cifra ci deve far concludere che sulla tensione di vapore effettiva del tunsteno a temperatura ordinaria noi non possiamo affermare concretamente nulla: è possibile che, a causa della inaudita piccolezza che dovrebbe assumere (a cui, in ogni caso, deve corrispondere un altrettanto piccola tendenza ad evaporarsi) essa in realtà sia rigorosamente zero, il tunsteno non evaporando affatto.

Ma le osservazioni precedenti si riferiscono solo a questioni che occupano una parte assai secondaria nell'economia del libro, e nulla tolgono ai suoi pregi di originalità e di suggestività scientifica, per le quali, lo ripetiamo, esso può caldamente consigliarsi a chiunque si interessi di termodinamica chimica.

A. Mazzucchelli.

Die Methoden der organischen Chemie di Weyl, herausgegeben von *J. Houben. Zweite, umgearbeitete Auflage.* — III Band. Leipzig, G. Thieme, 1923.

Di questo grandioso lavoro furono annunziati a suo tempo i primi volumi. e non abbiamo altro da aggiunger al giudizio favorevole già dato, contentandoci di far rilevare la sollecitudine (troppo rara in opere di questa mole) con cui i volumi si susseguono. Il presente volume tratta: del gruppo ossidrile (pag. 1-98); del gruppo alchilossile e alchilenossidi (99-175); gli idrati di carbonio (176-247); i superossidi e ozonidi (248-314); i composti ossonici (315-376); i gruppi aldeidico e chetonico (377-474); lattoni e chinoni (475-628); carbossile (629-750); sostanze tanniche (751-788); composti alogenati (926-1010); polimerizzazione e depolimerizzazione (1012-1052). Un ampio indice alfabetico completa il volume.

A. Mazzucchelli.

BIBLIOGRAFIA

Tabelle critiche internazionali, pubblicate sotto gli auspici del CONSIGLIO INTERNAZIONALE DI RICERCHE.

Il lavoro per la preparazione delle « International Critical Tables » è in pieno sviluppo. I dati sono stati tutti raccolti e vengono ora vagliati da circa 300 esperti negli Stati Uniti, nel Canadà, nella Gran Brettagna, in Francia, in Italia, in Austria, in Germania, in Danimarca, nella Svizzera. in Olanda, in Australia e in Giappone.

Le tabelle conterranno tutte le notizie, degne di considerazione, che riguardano le proprietà e le càratteristiche numeriche: *a*) dei corpi puri, *b*) di sistemi chimico-fisici di composizione definita, *c*) di molti prodotti impiegati nelle industrie, *d*) di molte sostanze naturali. Esse conterranno pure un assieme di dati riferentisi a corpi o sistemi naturali, come, ad esempio, la terra, i sistemi solare e stellare, e certi organismi viventi, l'uomo compreso.

Per la raccolta dei dati sono state consultate pubblicazioni in tutte le principali lingue del mondo e molte notizie sono state tratte da lavori inediti.

Oltre che dalla vastità delle fonti, le nuove tabelle saranno caratterizzate da molte novità nella disposizione dei valori numerici. Sarà infatti possibile non soltanto trovare rapidamente tutte le proprietà di un determinato prodotto, ma in molti casi si potrà anche stabilire rapidamente quale sostanza o materiale presenti il valore massimo o minimo o un valore determinato di una certa proprietà.

Questo sarà di grande aiuto per identificare un prodotto mediante le sue proprietà ovvero per scegliere una sostanza o un materiale che abbiamo una data proprietà o un determinato assieme di proprietà.

La parti descrittive più importanti e l'indice, che sarà molto completo, verranno riprodotti in quattro lingue; inglese, francese, tedesca, italiana.

Per coadiuvare il Comitato di Redazione sono stati scelti nei diversi Paesi dieci Redottari Corrispondenti, i quali sono in relazione con gli esperti delle singole nazioni ed hanno il compito di raccogliere notizie ed informazioni di ogni genere nei propri paesi ed in quelli vicini.

Gli uffici di redazione nei diversi Paesi sono così costituiti:

IMPERO BRITANNICO
(escluso il Nord America Inglese)

Dott. G. W. C. Kaye
National Physical Laboratory
Teddington, Middlesex, Inghilterra

Comitato Consultivo:

Sir. Robertson
W. Rosenhain
J. E. Sears
T. E. Stanton
W. F. Higgins
A. W. Porter

NORD AMERICA INGLESE

Dr. Otto Maas
Department of Chemistry
Mc Gill University
Montreal, Canadà

Comitato Consultivo:

J. W. Bain
R. J. Durley
A. L. Hughes
G. S. Whitby

GIAPPONE
(e Asia Orientale)

Prof. Kotaro Honda
Iron and Steel Institute
Tohoku University
Sendai, Giappone

SVIZZERA

Prof A. Berthoud
Neuchatel

Comitato Consultivo:

Ch. E. Guye
H. Rupe
F. Schule

BELGIO

Prof. M. Strauven
Liège

FRANCIA
(Spagna e Portogallo)

Dr. Charles Marie
Parigi

Comitato Consultivo:

C. Moureu
A. Fabry
L. Guillet

OLANDA

Dr. W. J. van Heteren
Utrecht

Comitato Consultivo:

Ernst Coen
C. A. Crommelin
H. Bauchke

DANIMARCA
(Norvegia e Svezia)

Prof. Dott. Niels Bjerrum
Copenhagen

Comitato Consultivo:

Martin Knudsen
Gabi. Jacobsen

AUSTRIA
(Europa Centrale e Sud Orientale)

Prof. Dr. Rudolf Wegscheider
Vienna

ITALIA

Prof. Nicola Parravano
Istit. Chim. R. Università
Roma

Comitato Consultivo:

Prof. U. Bordoni, R. Scuola d'applicazione per gli Ingegneri, Roma.
Prof. L. Rolla, R. Istituto di Studi Superiori, Firenze.
Prof. F. Giordani, R. Politecnico, Napoli.

Fabrication du Vinaigre di J. Fritsch. - 1 vol. in 8° pag. 331 e 62 fig. Lib. scientifica *A. Legrand*, Parigi, Frs. 25.

Questo trattato dell'ing. Fritsch è molto ampio e ben documentato. Vi sono in esso descritti prima di tutto le diverse specie di fermenti che oltre al mycoderma aceti hanno influenza nella fabbricazione, e la conoscenza dei quali spiega le anomalie apparenti e le difficoltà che si presentano.

L'opera è divisa in vari capitoli: la fabbricazione dell'aceto dall'alcool, dal vino, dal mosto, dal sidro, da frutta diverse costituiscono tanti capitoli trattati con chiarezza e con giusta misura.

Un capitolo speciale è dedicato all'analisi delle materie prime e dell'aceto.

Il Fritsch è già molto conosciuto per altri suoi trattati, e non è quindi da dubitare che anche questo incontrerà il favore dei nostri industriali e studiosi.

D. M.

Trattato di chimica fisica di Jones. - Trad. ital. di M. Giua.

Ai miei rilievi sulla traduzione del Trattato di Chimica Fisica del Jones, il professore M. Gina risponde nel fascicolo di aprile della Gazzetta Chimica, ritenendo che alcuni siano ingiusti. Mi preme pertanto, non per prendermi una soddisfazione personale, ma per amore del vero, di persuaderlo che anche gli appunti che egli controbatte sono perfettamente giustificati. E procediamo per ordine:

I. Il Perrin non ha determinato con le sue esperienze le dimensioni delle molecole, bensì ha dedotto indirettamente il loro numero: ciò si può rilevare assai bene dal suo bellissimo libretto (Les Atomes, 1913) dove a pag. 173, paragrafo 75 sotto il titolo « Calcul des grandeurs moleeulaires d'après le mouvement Brownien » indica i risultati ottenuti per ciò che riguarda le masse molecolari ed il numero di Avogadro; nello stesso testo, a pag. 155 si trovano, è vero, calcoli delle dimensioni molecolari basati sulle equazioni di Clausius e di Maxwell sul libero percorso medio delle molecole, ma qui non sono applicate le ricerche originali del Perrin.

Il prof. Giua mi attribuisce di aver accusato il Jones di confusione fra atomi e molecole; ma io ho soltanto rilevato che nella traduzione è detto erroneamente che il Perrin ha determinato il numero degli atomi di un cm³ di un gas: nelle parole del testo inglese riportate dal Giua, non rinvengo la parola « atomi ». Che poi per gas monoatomici dire numero di atomi o di molecole sia lo stesso, è cosa altrettanto evidente quanto inutile ad esser ricordata in questa circostanza.

II. L'azione fotochimica è veramente indicata come « proporzionale » al prodotto I X t (pag. 566) ma il guaio si è che subito dopo (pag. 567) l'enunciato della legge dice « l'azione fotochimica è « uguale » al prodotto ecc. ».

E' naturale che chi deve apprendere si trovi disorientato di fronte a due affermazioni così vicine e così diverse. Se, come ritengono i fotochimici, il primo enunciato è il giusto, non occorreva spendere parole per citare le espressioni dell'Ostwald che, in quel testo, sono subordinate a determinate definizioni, non riportate nel Jones: fortunatamente lo stesso Autore in un'altro testo avente scopo didattico (Grundriss der

Allgemeinen Chemie (1909) pag. 589) si esprime correttamente come segue « Multipliziert man daher jede strahlungsintensität mit der Zeit; während der sie geherscht hat, und summiert diese Produkte, so erhält man eine Grösse, welcher nach dem Grundgesetz die gesamte chemische Wirkung proportional ist ».

Assai chiaramente si esprime poi il Nernst nel suo classico trattato (Theorètische Chemie, 1921 (pag. 875): « Man spricht diesen Satz gewohnlich dahin aus, dass bei Anwendung gleichartigen Lichtes die photochemische Wirkung nur von dem Produkte aus Intensität und Belichtungsdauer abhängig ist ».

III. Confermo che il capitolo della radioattività è intitolato impropriamente; prendo atto della spiegazione del Gina che l'espressione « azione fotochimica di nuove forme di radiazione » si riferisce ai raggi Röntgen, però con la migliore buona volontà non si trovano descritte in quel capitolo azioni fotochimiche dei raggi X, bensì le loro proprietà generali. Se poi egli intedeva che la parola « radioattività » facesse parte a sè non doveva separarla da ciò che precede con « : » perchè con tale punteggiatura ogni buon italiano dovrebbe interpretare che la radioattività sia un'azione fotochimica di nuove forme di radiazione.

Quanto alle lacune ed agli errori rilevati nello stesso capitolo, essi permangono anche se nella tabella degli elementi è indicato correttamente il peso atomico dell'emanazione.

La mia critica ha voluto essere serena ed ispirata al criterio che la pubblicazione di un trattato espone chi la fa ad una responsabilità di fronte agli studiosi; nel caso particolare ha voluto essere anche precisa perchè di fronte alla dichiarazione del professore Giua di aver voluto completare il trattato in quei capitoli non aggiornati che lo richiedevano, si poteva aspettare che egli avesse con maggior cura modificato e completato poichè ciò che si poteva dire dal Jones nel 1912 o nel 1918 non era ammissibile venisse ripetuto senza modificazioni nel 1923.

Finalmente, quanto al giudizio sintetico, esso è dato dal principio della mia recensione e lascia intendere che il libro, purgato dalle mende, può riuscire utile; certamente non mi dilungai su questo punto (e lo dico spronato dalle parole del Giua) perchè a mio parere esistono trattati di chimica fisica migliori di questo.

M. PADOA.

Rispondo brevemente al prof. Padoa, perchè non è certo il caso di insistere ancora sopra questo argomento. Mi preme solo mettere in rilievo l'appunto che riguarda la affermata confusione fra atomi e molecole e che ora egli mi attribuisce più chiaramente, ciò che non farebbe se confrontasse il testo inglese con quello italiano. Nella mia risposta precedente il tipografo altera la frase del Jones: « the number of atoms in a cubic centimeter of a gas » e quindi cade completamente il mio errore e anche la mia responsabilità in proposito. Nella traduzione ho cercato di essere fedele al testo inglese ma, naturalmente, come puro e semplice traduttore, avendo sempre presente l'antico adagio: *Traduttore, traditore.* Dopo ciò il prof. Padoa ammetterà che nessuno può ritenermi responsabile nè delle opinioni, nè della esposizione dell'Autore! Finchè quindi il prof. Padoa non mi convincerà, col testo alla mano di avere tradito il pensiero del Jones, io continuerò a perseverare nel mio giudizio precedente e per la non

lieve fatica di aver curato in edizione italiana il trattato del Jones mi terrò pago del giudizio dato su codesta opera dal grande Ostwald nella *Zeit. für phys. Chemie.*

Il prof. Padoa deve convenire con me in una cosa e cioè che se la critica a base di opinioni è facile, l'operare è assai più difficile. Ed egli avrebbe meglio impiegato il suo tempo se invece di criticare altri avesse riguardato più attentamente le « Lezioni di chimica generale » di G. Ciamician pubblicate per cura del Padoa dallo Zanichelli, nelle quali non mancano inesattezze ed errori. M. GIUA.

La redazione della Gazzetta Chimica dichiara, per suo conto, chiusa la polemica del prof. Padoa e Giua.

Précis de Pharmacie di F. CROLAS e B. MOREAU. - 5ª Ed. revue ed augmentée par *M. B. Moreau-A. Maloine et fils*, Ed. Parigi.

Il fatto che questo manuale in breve tempo ha già raggiunto la quinta edizione dimostra la buona accoglienza che ha ricevuto nel campo farmaceutico.

In questo libro, che non ha la pretesa di essere un vero trattato di Chimica farmaceutica, è seguita la vecchia e solita classificazione, cioè di medicamenti minerali e medicamenti organici.

Alla loro volta i primi sono divisi in metalloidi e loro derivati, ed in metalli e loro sali inorganici; i secondi invece formano sei classi: 1. medicamenti della serie grassa; 2. medicamenti della serie aromatica; 3. alcaloidi e loro sali; 4. giucosidi; 5. corpi non classificati nelle serie precedenti; 6. materie albuminoidi.

Tutti i medicamenti organici sono poi descritti seguendo l'ordine delle loro funzioni (idrocarburi, alcooli, aldeidi, acidi ecc.).

Di ogni composto è detto della preparazione, delle proprietà fisico-chimiche, dei saggi di purezza, del dosaggio, della farmacologia delle dosi e modi di somministrazione e delle incompatibilità, seguendo così un vecchio sistema di uso comune nei trattati di Chimica farmaceutica, sotto certi punti di vista certamente pratico e utile.

La descrizione corre semplice e chiara ma l'A. si è quasi unicamente preoccupato della pratica farmaceutica, lasciando da parte ogni trattazione teorica.

Per tale ragione questo libro può essere utilmente consultato sia dai farmacisti che dai medici. D. GANASSINI.

Los pesos moleculares di P. EDUARDO VITORIA, S. J. - 2ª ed. de las conferencias de quimica moderna dadas en el Laboratorio quimico del Ebro. Tip. Cat. Casals, Calle, Casbe, 108, Barcellona (1922).

Si può subito affermare che l'opera del prof. Vitoria, direttore dell'Istituto chimico di Sarrià (Barcellona), è scritta con profonda conoscenza dell'argomento ed in modo completo.

Ad una chiara esposizione delle leggi fondamentali dello stato gasoso, segue la descrizione dei diversi metodi di determinazione dei pesi molecolari: metodo chimico, gasometrico, crioscopico, ebullioscopico, rifrattometrico, ed osmotico.

Per ciascun metodo é riportata anche la descrizione particolareggiata degli apparecchi di cui necessita, ciò che rende l'opera particolarmente utile a chi desideri iniziarsi in tale genere di lavoro.

L'opera per ultimo è ricca di notizie letterarie, ed il cospicuo contributo portato dai chimici italiani a tale interessante argomento, è messo in rilievo in modo molto lusinghiero.

CURTI DANTE.

Chimica applicata ai materiali di costruzione di MENEGHINI D. - Padova, La Litiotipo, 1923.

Questo volume corrisponde ad una parte dell'insegnamento che il prof. Meneghini svolge nel suo corso di Chimica Applicata nella Scuola di applicazione per gli Ingegneri a Padova.

E' un'opera destinata ai giovani studenti, e l'Autore, con la sua ben nota chiarezza di esposizione e precisione di idee e di linguaggio, vi svolge i principali argomenti relativi al più importanti materiali da costruzione.

Il primo capitolo tratta del legno come materiale da costruzione, e contiene, oltre alla descrizione delle proprietà fisiche e dei requisiti costruttivi dei legnami, una rassegna dei principali tipi di legni da costruzione, e l'esposizione dei metodi che si impiegano per conservarli e delle prove tecniche alle quali si sottopongono.

Il secondo capitolo è dedicato alle pietre naturali e prende in considerazione anche le alterazioni che queste subiscono sotto l'azione degli agenti atmosferici.

I capitoli dal terzo al settimo riguardano i laterizi, i materiali refrattari, i prodotti delle industrie ceramica e vetraria la calce, i cementi, il gesso, gli asfalti e i bitumi. I cementi sono considerati dal punto di vista della legge delle fasi, ed il capitolo relativo contiene un esatto riassunto di tutto quell'assieme di ricerche recenti sull'argomento che costituisce uno dei meriti principali dei valorosi ricercatori del Geophysical Laboratory della Carnegie Institution di Washington.

L'ottavo capitolo, l'ultimo, abbraccia da solo quasi la metà del volume, ed è tutto dedicato allo studio dei metalli e delle leghe metalliche. Esso tratta del piombo, del rame, dello zinco, dello stagno, dell'alluminio, del nichel, degli acciai, delle ghise degli acciai speciali, degli ottoni, dei bronzi e delle leghe leggere. L'argomento è svolto con grande modernità e l'esposizione delle teorie su cui si fonda la scienza dei metalli e la descrizione delle proprietà culturali, fisiche, chimiche, meccaniche, magnetiche di essi vi è fatta con tutto rigore.

Nell'assieme è un ottimo volume al quale è da augurare larga diffusione per il bene che ne deriverà alla cultura tecnica dei nostri studenti e dei nostri tecnici costruttori in genere.

N. PARRAVANO.

BIBLIOGRAFIA

Elementi di chimica fisica di A. MAZZUCCHELLI 1 vol. in 8 di pag. XVI-504 con 63 figure. Unione tip. ed. torinese, Torino. L. 50.

Nonostante l'importanza ogni giorno più grande che va prendendo la Chimica fisica, possiamo dire che nella letteratura scientifica, mancasse un Manuale elementare destinato agli studenti universitari ed a quanti desideravano un primo serio avviamento verso questa scienza.

A tale mancanza provvede ora l'opera del prof. Mazzucchelli che tiene da vari anni l'insegnamento della Chimica-fisica nell'università di Roma e che, valendosi della pratica così acquistata, ha inteso dare al volume un contenuto ed un carattere di vero avviamento scientifico alla importante materia da lui trattata. Ciò, infatti, che può dirsi il lato personale e destinato a distinguere questo libro dagli analoghi, è appunto la caratteristica coordinazione della sua ampiezza col metodo che si usa, all'incirca, nelle lezioni, derivandone un ordinamento quasi sistematico dei capitoli e un trattamento monografico per ognuno di essi.

In relazione allo scopo di dare gli **Elementi** della Chimica-fisica, l'Autore ha fatto una scelta degli argomenti da trattare, e ha considerato solo le questioni fondamentali e di interesse più generale, tralasciando quelle di interesse troppo speciale.

La nuova opera del Mazzucchelli ha poi carattere di vera modernità, poichè espone con una certa ampiezza il **teorema di Nernst, la teoria dei quanti** e gli elementi della **teoria cinetica dei gas,** finora trascurata forse troppo nell'insegnamento elementare di una scienza come la Chimica fisica, che dallo studio dei gas ha derivato le sue più importanti leggi.

Gli scienziati italiani dall'inizio del Medio Evo ai nostri giorni. Repertorio bibliografico diretto da ALDO MIELI. Volume I, Parte II. Casa Editrice *Leonardo da Vinci*, Roma.

Di quest'opera, che il Mieli dirige con sapienza e amore, la Gazzetta Chimica già diede notizia dettagliata non appena comparve il 1° volume.

Ripetere che si tratta di un'opera di prim'ordine ed ispirata ad alto senso di italianità non ci dispiace

Questo secondo volume si inizia con un nome eccelso: Galileo Galilei. Un capitolo magistralmente scritto da Antonio Favaro nel quale è illustrata la vita e l'opera del Galilei, con le sue difficoltà, le sue glorie e le sue tristezze.

Seguono altri interessanti capitoli su Evangelista Torricelli, Timoteo Bertelli, Michele Rosa. ecc.

L'opera è così importante ed attraente che al plauso pel Mieli che la dirige, si congiunge il desiderio di veder rapidamente pubblicati gli altri volumi.

Guida pratica alla Analisi Chimica qualitativa inorganica di Giovanni Ortoleva, 1 vol. in-8, pag. VIII-130. *Libreria editrice politecnica*, Milano. L. 13.

I manuali di analisi per gli studenti non sono mai troppi, specie quando sono compilati da persone che, come l'Ortoleva, da anni ed anni sono a contatto coi giovani e sanno quali le difficoltà che essi incontrano nello studio dell'analisi e qual'è il metodo da seguire per l'insegnamento di questa disciplina.

In questo manuale le diverse manipolazioni dell'analisi sono descritte ed illustrate con chiarezza, come chiaramente è descritta la ricerca delle basi e degli acidi.

Il manuale è completato da brevi cenni sull'analisi quantitativa e sul modo di prepararne e di usare le soluzioni titolate e poi ancora da quanto occorre conoscere per eseguire l'analisi sommaria di un'acqua; dei saggi analitici ani terreni, dei saggi chimici sui materiali da costruzione e infine dei saggi sul concimi.

Dato il nuovo ordinamento degli studi di chimica negli Istituti tecnici non c'è dubbio che il libro dell'Ortoleva riuscirà assai utile.

Précis de Chimie physique di H. Vigneron, 1 vol. in 8 di 420 pag. e 117 fig *Masson et C. éd*, Paris; Frs. 30.00.

Questo volume, più che un lavoro puramente didattico, è una rivista dello stato attuale della chimica fisica, rivista che ne mette in luce la logica evoluzione

Infatti, vi si trovano, non soltanto le spiegazioni relative alle leggi fondamentali della chimica fisica, ma ancora, i fatti sono presentati sotto un aspetto talmente logico che l'A. giunge naturalmente all'esposizione delle teorie più recenti che assumono allora tutto il loro significato e tutta la loro importanza.

Il volume comprende 26 capitoli: ciascuno dei quali costituisce una esposizione completa d'un argomento e permette al lettore di rendersi conto dello stato attuale del suo sviluppo e di seguire poi la sua evoluzione nelle memorie più recenti.

La chiarezza e la concisione hanno permesso all'A. di dare in poche pagine, una completa esposizione della chimica fisica la cui importanza diviene, di giorno in giorno, preponderante sia nel dominio della fisica che in quello della chimica.

L'opera del Vigneron è più che una introduzione alla chimica fisica, una sintesi di questa scienza ed ha, anche, il merito di poter essere letta da tutti.

Felix Cornu (Un volumetto consistente in una biografia, lettere e giudizi di vari chimici e geologi tedeschi, austriaci, stranieri). pag. 148, illustrato; 23 × 16. *Th. Steinkopff*, Dresda e Lipsia; L. 20,00.

Felix Cornu pubblicò, prima della sua morte immatura avvenuta a 27 anni nel 1909, circa 57 studi su minerali, chimica minerale, colloidi, geologia e geochimica.

I suoi contemporanei lo considerarono uno studioso brillante, geniale, multiforme. La sua passione per gli studi si sviluppò prestissimo e brillò come una meteora spegnendosi improvvisamente.

Le lettere contenute in questo volume e la bella biografia fatta dalla Madre sono molto interessanti e spiegano l'influenza che ebbero sul Cornu l'ambiente e l'atavismo. Felix era figlio di un professore all'Università di Praga; un suo zio, che portava lo stesso suo nome, era chimico e presidente della Société Vaudoise des Sciences Naturelles, nonchè poliglotta e viaggiatore.

La morte del Cornu fu una gravissima perdita, chè molto ancora la scienza attendeva da Lui.

La lavande française. sa culture, son industrie, son analyse di CH. MOURRE, 1 voi. in 8 di pag. XXII-150. *Gauthier-Villars* et c.ie, éd. Paris. frs. 10.

Questa monografia scritta da un tecnico che conosce a fondo la questione dal triplo punto di vista della cultura, dell'industria e del commercio, riassume le ricerche e le pubblicazioni anteriori (fra le altre quelle di Fondart e Humbert) e riunisce in un'opera documentata tutte le nozioni che possono interessare coloro che si occupano della lavanda, della sua storia, dello stato presente della sua cultura e della sua industria in avvenire.

L'opera del sig. Mourre sarà di prezioso aiuto per coloro che non si limitano a imitare i propri vicini o predecessori, ma vogliono darsi a una coltivazione razionale della pianta, a una saggia applicazione dei concimi, al progresso e al perfezionamento dei procedimenti di distillazione attuali.

I vantaggi che trarranno dalla lettura di questo libro, coltivatori e distillatori, saranno, senza dubbio, la migliore pubblicità.

L'hérédité chez la betterave cultivée di J. LEVÊQUE DE VILMORIN, 1 voi. in 8 di pag. 160, 2 tav. e 100 fig., *Gauthier-Villars* et c.ie, ed. Paris. frs. 30.

Oggi, la Francia consuma annualmente circa 800.000 tonnellate di zucchero di barbabietola. Si deve dunque intensificare la cultura della barbabietola, aumentando la superficie e il rendimento del terreno coltivato.

Allo scopo di accrescere la ricchezza in zucchero della barbabietola con un aumento di peso e di qualità, il sig. de Vilmorin ha eseguito senza tregua e con successo, interessanti lavori scientifici e agricoli e ne dà in questo libro la relazione.

Il volume — illustrato da tavole colorate e numerose fotoincisioni — si inizia con uno studio documentato sulla barbabietola selvatica.

Il 2° capitolo dal titolo « Forme ibride tra la barbabietola selvatica e le diverse varietà coltivate » indica i rischi che esistono coltivando barbabietole di origini diverse.

Il 3° capitolo tratta la storia delle varie specie di barbabietole coltivate in Francia e indica le epoche della loro apparizione.

Infine, nell'ultimo capitolo, l'A. enumera e commenta i lavori metodici eseguiti dal 1850 ai nostri giorni, per aumentare — per mezzo di una rigorosa selezione — il peso e la ricchezza saccarinifera delle barbabietole.

Questo notevole studio sarà utilissimo a tutti i produttori di barbabietole che troveranno — insieme ad osservazioni del più grande interesse — indicazioni pratiche che forniranno loro elementi preziosi per aumentare il rendimento delle loro culture.

La technique industrielle des parfums synthétiques di R. Sornet, 1 vol. in 8 di pag. 136. *Gauthier-Villars* et c.ie ed. Paris, fra. 10.

I numerosi lavori originali e i numerosi brevetti riguardanti l'industria dei profumi sintetici, formano, attualmente, una bibliografia voluminosa che costringe gli industriali, i chimici, gli studenti, a lunghe ricerche per lo studio di un prodotto.

Mancava, fino ad oggi, un libro che riunisse in un solo volume, i metodi di fabbricazione attuali, dati tecnici e la descrizione di molti brevetti.

Questa lacuna colma il libro del sig. Sornet, Ingegnere chimico. Scritto in stile assai conciso, questo libro si occupa anche della fabbricazione del prodotti intermedi e mostra così al lettore la sintesi totale.

Questo volume costituisce un vero e proprio manuale di preparazione dei profumi. Il piano nuovo e pratico nel quale è concepito lo rende indispensabile a tutti coloro che interessa l'industria della profumeria. Esso è, pure, per l'insegnamento, il complemento didattico dei trattati di preparazioni di chimica organica e sarà di prezioso aiuto nei laboratori scientifici.

Les horizons du Physicisme di A. Mary, 1 vol. di 64 pag. *Maloine et Fils*, Paris, ed. frs. 6.

In questo nuovo lavoro l'A. tratta, con chiarezza ed originalità vari problemi di filosofia scientifica, sollevati dal progresso del fisicismo biologico.

Si occupa successivamente della vita organica e della vita generale del fisicismo medico, dell'adattamento fisico chimico degli organismi: del relativismo biologico, della periodicità dei fenomeni, ecc.

Si leggeranno con interesse e curiosità, queste pagine che riassumono lo stato attuale della dottrina fisicista e contengono tante idee nuove che si annunziano fecondissime.

Distillation de la houille di R. Masse et A. Baril, 1 vol. di pag. 296 con 77 fig. Encycl. *Léauté*; 2. serie; *Masson* et c.ie et *Gauthier-Villars* et c.ie. ed. Paris, frs. 20.

Questo lavoro è stato scritto in collaborazione da due Autori i cui nomi sono garanzia presso tutti coloro che hanno contatto con l'industria del gaz.

Dopo alcune considerazioni storiche interessanti, gli AA. studiano dapprima i problemi relativi all'approvvigionamento dei carboni fossili, al loro trasporto, alla loro manutenzione e magazzinaggio; la classificazione e i saggi di controllo vi sono stu-

diati con precisione. La parte principale del lavoro è consacrata all'argomento essenziale, cioè alla distillazione: i problemi del riscaldamento e della distillazione vi sono trattati con tutte le considerazioni teoriche che chiariscono le realizzazioni pratiche descritte. Una quarta parte è consacrata alle fabbricazioni speciali interessantissime data l'importanza economica che è loro riservata, quattro capitoli sono dedicati al gaz d'acqua, ai procedimenti di gassificazione integrale e ai vari procedimenti che fanno intervenire materie prime diverse dal carbon fossile (olii, ligniti, gaz naturali).

Traitement des produits et sous-produits de la distillation de la houille di R. MASSE et A. BARIL, 1 vol. di 307 pag. con 115 fig. (Encyclop. *Léauté*, 2. serie; *Masson* et c.ie; *Gauthier-Villars* et c.ie; ed. Paris); frs. 20.

Il secondo lavoro che l'Encyclopédie Léauté — la quale ha per programma di far conoscere con lavori scientifici confidati esclusivamente a specialisti di valore i recenti progressi delle industrie — pubblica, è dedicato al Trattamento dei prodotti e sottoprodotti della distillazione del carbon fossile.

La prima parte studia il trattamento del gaz, con le condensazioni, lavaggi e epurazioni chimiche. La seconda e la terza, studiano problemi sopratutto fisici e meccanici, legati alla misurazione, immagazzinaggio, emissione e distribuzione; nella seconda parte sono pure esposti i metodi di analisi e di dosaggio delle impurità. La quarta, tratta le questioni di ricupero del benzolo e accessoriamente dell'etilene, la cui importanza, dal punto di vista della difesa nazionale, si è affermata durante la guerra.

Le tre parti seguenti sono successivamente dedicate al trattamento del coke, delle acque ammoniacali e all'asfalto di carbon fossile. E' inutile ritornare qui sull'importanza industriale formidabile di tali sottoprodotti.

Gli AA. hanno, infine, avuto la felice idea di completare questo lavoro con due parti che renderanno anche i più grandi servigi al comuni e ai privati; cioè lo studio della distribuzione metodica dei servizi di una officina di gaz e le questioni amministrative relative ai contratti di concessioni.

L'énergétique des reactions chimiques (Leçons professées à la Sorbonne) da G. URBAIN. 1 vol. in 8° (14×22) di pag. 272 e 102 fig. (*Gaston Doin*, Paris, ed.). frs. 27,00.

La termodinamica chimica fa, ormai, parte delle dottrine fondamentali della chimica. Esistono, sull'argomento, importanti trattati in cui domina la parte matematica. Vari trattati di chimica generale riassumono in modo troppo succinto l'applicazione alla chimica dei principi della termodinamica. Infine, si trovano lavori di volgarizzazione che passano volentieri sotto silenzio le difficoltà. Vi era, perciò, nella letteratura scientifica francese una lacuna da colmare. Il lettore troverà nel libro che l'Urbain presenta al pubblico un'esposizione dei principi fondamentali e delle varie conseguenze che si possono trarre dal punto di vista chimico. L'A. ha creduto dover insistere particolarmente sulle difficoltà. Le sue dimostrazioni, bastantemente rigorose, non esigono altre

cognizioni matematiche all'infuori di quelle che si è in diritto di esigere da uno studente desideroso di specializzarsi nella Chimica.

Questo libro scritto da un chimico non si rivolge esclusivamente ai chimici, per quanto questi possano, in esso, trovare tutto ciò che è loro utile di sapere in tale campo speciale.

Questions chimiques d'actualité di G. Baume, E. Gleditsch, P. De Chambrier, P. Jolibois. Conferenze fatte davanti alla Sezione Strasbourg-Mulhouse delia « Société Chimique de France », 1 voi di 108 pag. con fig. (*Masson* et C. Ed. Paris) frs. 10.

Questo volumetto riproduce cinque conferenze tenute nell'Istituto chimico di Strasburgo, creato dopo la guerra, per rispondere ai voti espressi da numerosi industriali di quella regione particolarmente ricca e per gli studenti.

Recherches physico-chimiques sur les gas liquéfiés di G. Baume.
L'âge des minéraux, d'après la théorie de la radioactivité della sig.na E. Gleditsch.
Les Mines et la raffinerie de Péchelbronn di P. De Chambier.
Le problème du carburant national di G. Baume.
Les applications de la photographie à la chimie di P. Jolibois.

Couleur et constitution chimique di J. Martinet in collaborazione con la sig na P. Alexandre, 1 voi. (14 × 22) di 330 pag. *G. Doin*, ed. Paris, frs. 27.

Questo volume contiene uno studio teorico sulla costituzione delle materie coloranti, sulla influenza specifica degli auxocromi e dei cromofori. Vi è anche un capitolo dedicato alle combinazioni metalliche che tanta importanza hanno praticamente nella tintura su mordenti.

Per chi si occupa dello studio delle materie coloranti questa pubblicazione ha un grande interesse.

La teinture et l'impression expliquées par la chimie di A. Letellier. 1 voi. pag. 610, 80 fig. e 8 fac-simili a colori. *Libr. Hermann*, Paris, frs. 35,00.

In questo libro l'A. non si limita a descrivere e a spiegare, gli appretti, la tintura, la stampa e gli altri trattamenti ai quali si sottopongono le fibre e i tessuti, ma anche molti particolari che sono a livello degli ultimi progressi realizzati dalla scienza e dall'industria.

La prima parte del lavoro è una esposizione completa — per quanto rapida — dei principi, metodi e leggi della chimica.

La seconda parte dell'opera comprende, con tutti i dettagli necessari, la tintura della lana, della seta, del cotone, dei cappelli, lo studio dell'indaco, la tintura del lino-

della canapa, della juta, gli appretti, le carte, le lacche, gli inchiostri, la tintura dei cuoi e delle pelliccie, l'imbianchimento dei tessuti, i colori d'alizarina e altri colori a mordente, i coloranti azoici insolubili prodotti sulla fibra, i colori di ossidazione, il caoutchouc, ecc.

Oltre alle figure nel testo e fuori testo vi sono anche 8 bei fac-simili, colorati, di stampa sui tessuti. Fra le illustrazioni, ricordiamo i ritratti di Lavoisier, Gerhardt, Dumas, Laurent, Wurtz, Curie, Balard, Chevreul, Pasteur, Friedel, Berthelot, Lauth, Schutzenberger, Henri Sainte-Claire Deville.

La guerre chimique et les usines de matières colorantes di H. Le Wita, un volumetto in 8 di 36 pag. in vendita presso gli Uffici della Revue des Produits Chimiques, Parigi, 5 frs. a favore dei laboratori.

In questo studio, l'A. espone, in modo assai completo, la parte importante che hanno, in tempo di guerra, le officine di materie coloranti; l'A. studia la situazione economica delle officine francesi di sostanze coloranti e giunge a conclusioni di ordine economico, la cui esattezza è stata sanzionata da avvenimenti recentissimi.

L'A. espone anche gli sforzi fatti dall'industria chimica francese e quelli che restano da fare, allo scopo di permetterle di mettere a disposizione della difesa nazionale tutto l'arsenale chimico di cui esse potrebbe, eventualmente, aver bisogno.

The plant alkaloids di Th. A. Henry, D. Sc. - 1 vol. pag. VIII-456, 8 tav. *J.* e *A. Churchill*, Londra 1924, Ed. Sh. 28.

In uno studio bibliografico assai documentato e molto completo, l'A. indica non soltanto le proprietà chimiche e la costituzione degli alcaloidi, ma anche la loro origine, i metodi di dosaggio, e la loro azione fisiologica. Egli descrive successivamente gli alcaloidi dei gruppi; pirrolo, piridina, tropano, chinoleina, isochinoleina, indolo, gliossalina, purina, gli alcaloidi derivanti dalle ammine alifatiche e quelli la cui costituzione è ancora sconosciuta.

L'esposizione di ogni capitolo è fatta con chiarezza e concisione e i chimici che si interessano dello studio degli alcaloidi, troveranno in questo volume documenti numerosi che permetteranno loro di completarne la bibliografia.

Trattato elementare di chimica industriale di G. Errani, Livorno, *R. Giusti*, pag. 520, fig. 286, L 30.

L'A. non ha la pretesa di aver scritto un vero e proprio trattato, sia pure elementare, ma ha voluto raccogliere in un volume le lezioni da lui impartite nell'Istituto industriale di Fermo. Il libro quindi è una guida utile ai chimici che vanno a insegnare negli Istituti industriali, un libro buono dove gli studenti possono imparare quanto loro occorre.

Dato il punto di vista dal quale è partito l'Errani non si può, quindi, muovere al libro, alcuna critica; questa va rivolta piuttosto ai programmi di insegnamento della chimica negli Istituti industriali, programmi che dovrebbero essere migliori, come migliori e maggiori dovrebbero essere i mezzi posti a disposizione dei chimici negli Istituti industriali.

Guida per le analisi qualitativa e volumetrica di G. Panizzon. Manuale *Hoepli* 1925, pag. 339, L. 18.

Il dott. Panizzon che già aveva pubblicato, tradotto in italiano il volume « Tabelle di analisi chimica qualitativa del Treadwell » ha con grande cura compilato il volume in questione.

Nel volume vi è anche un capitolo nel quale si tratta molto ampiamente l'analisi volumetrica, ed un altro che descrive le ricerche sulla purezza dei principali reattivi in uso nell'analisi.

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo le abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero del volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897). Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume. Es.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo.

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

		C	H	N
	trov. %:	71.42	4,77	20.00;
pe $C_{25}H_{20}ON_6$ calc.	:	71.20	4.85	20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Analyst	The Analyst.
Ann.	Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim.	Annales de Chimie.
Ann. chim. anal. chim. appl.	Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
Ann. chim. applicata	Annali di Chimica applicata.
Ann. fals.	Annales des falsifications.
Arch. farm. sper.	Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei	Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci.	Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
Ber.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges.	Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim.	Bulletin de la Société chimique de France.
Bull. soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania	Buletinul societàtei de chimie din Romania.
Chem. News	Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr.	Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg.	Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie	Chimie & Industrie.
Compt. rend.	Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
Elektrochem. Z.	Elektrochemische Zeitschrift.
Gazz. chim. ital.	Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata	Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta	Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem.	Iron and Steel Institute. Carnegie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society. (London).
J. chim. phys.	Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg.	Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh	Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient.	Moniteur scientifique.
Pharm. Post	Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg.	Pharmaceutische Zeitung.
Radium	Radium.
Rec. trav. chim.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim.	Revue des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei	Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital.	Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem	Zeitschrift für physiologischeuchemie.